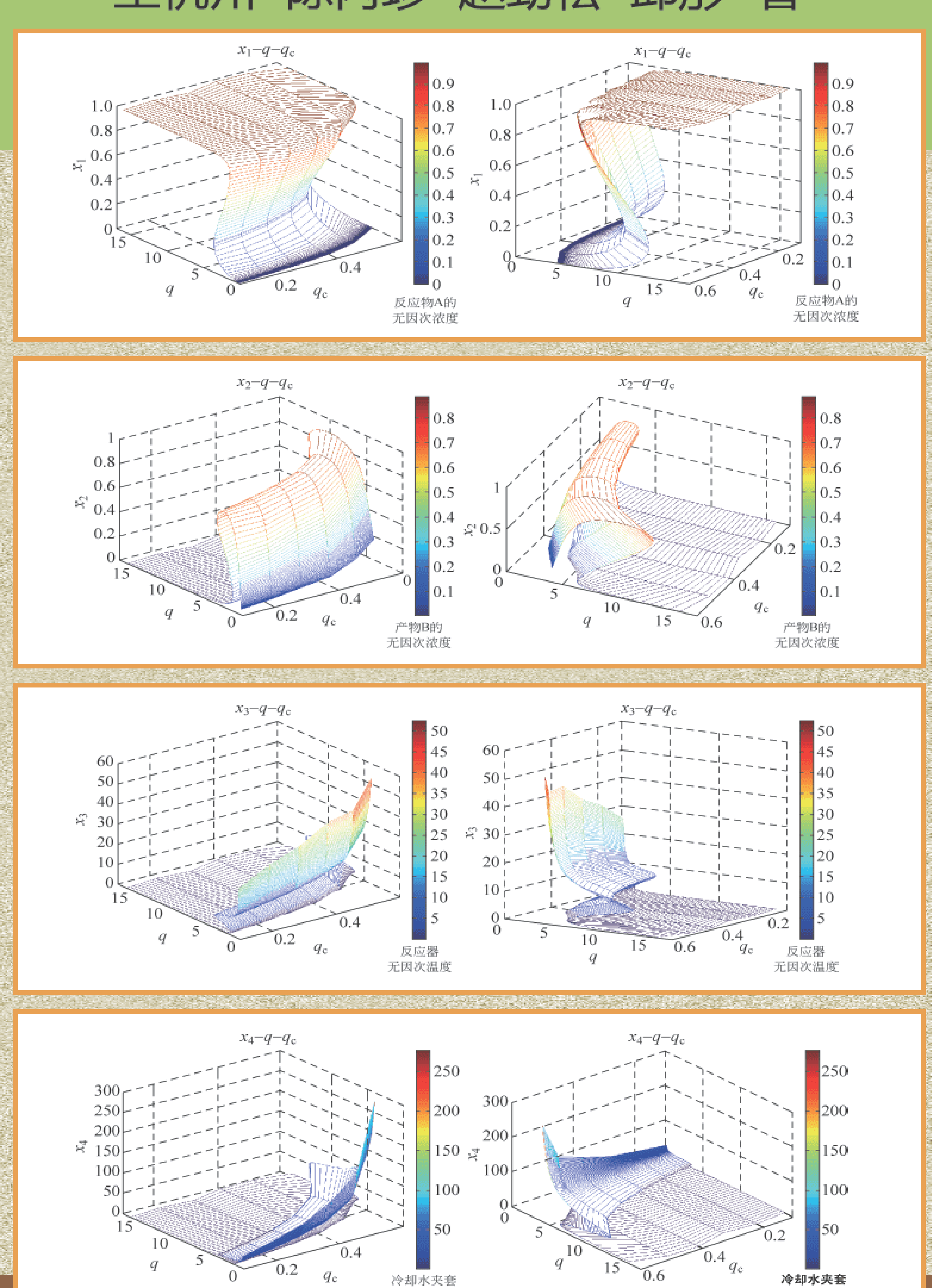
Inherently Safer Design Oriented Analysis of Steady-State Multiplicity and Stability of Chemical Processes

面向本质安全化的化工过程设计

多稳态及其稳定性分析

王杭州　陈丙珍　赵劲松　邱彤　著



清华大学出版社

面向本质安全化的化工过程设计：多稳态及其稳定性分析

王杭州　陈丙珍　赵劲松　邱　彤　著

清华大学出版社
北　京

内 容 简 介

研究表明，减少化工事故最有效的方法是从源头上设计本质安全化的化工过程。本质安全化是指通过在设计中利用永久性的、与化工过程不可分割的物理或化学的措施消除危险或降低发生事故的概率和后果的严重程度，而不是依靠控制系统、联锁或冗长的操作程序等预防事故。现有的研究工作通过在设计阶段选择不同的反应路径降低事故发生时带来的损失，但是这不能确保降低事故发生的概率。对于复杂的化工过程，即使确定了反应路径，系统也可能存在多个稳态操作点，而它们的稳定性不尽相同，在外部扰动的情况下脱离该操作点进入不稳定区域的概率也不尽相同。另一方面，化工过程的体系中存在 Hopf 奇异点，在这些奇异点会引发周期性的振荡，影响化工过程的平稳操作，进而给安全生产带来较大挑战。本书介绍了化工过程的多稳态及其稳定性现象，建立了量化表征稳定的稳态点的稳定性的方法；介绍了化工过程动态系统中操作参数区域内 Hopf 奇异点的识别方法，建立了表征操作点可能落入奇异点操作区域产生振荡现象的潜在风险的方法；最后，在上述方法的基础上建立了综合考虑稳定稳态点的稳定性，同时尽量规避 Hopf 奇异点区域的化工过程优化设计方法框架，为设计本质更安全的化工过程提供理论依据。

图书在版编目（CIP）数据

面向本质安全化的化工过程设计：多稳态及其稳定性分析/王杭州等著．—北京：清华大学出版社，2017

ISBN 978-7-302-42931-9

Ⅰ．①面…　Ⅱ．①王…　Ⅲ．①化工过程－化工设计－稳态－分析 ②化工过程－化工设计－稳定性－分析　Ⅳ．①TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2016）第 030874 号

责任编辑：柳　萍
封面设计：常雪影
责任校对：赵丽敏
责任印制：宋　林

出版发行：清华大学出版社
网　　址：http://www.tup.com.cn，http://www.wqbook.com
地　　址：北京清华大学学研大厦 A 座　　**邮编**：100084
社 总 机：010-62770175　　**邮购**：010-62786544
投稿与读者服务：010-62776969，c-service@tup.tsinghua.edu.cn
质量反馈：010-62772015，zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn
印 装 者：北京九州迅驰传媒文化有限公司
经　　销：全国新华书店
开　　本：165mm×240mm　**印张**：11.75　**插页**：2　**字数**：227 千字
版　　次：2017 年 3 月第 1 版　　**印次**：2017 年 3 月第1 次印刷
定　　价：68.00 元

产品编号：059824-01

前言

PREFACE

现代化工生产具有规模超大、能量密集、产物多样等特点，历来都是安全生产的重中之重。近年来，随着我国经济的飞速发展，对各类基本化学品的需求日益增长，装置规模不断扩大，其中相当一部分生产过程是在高温高压条件下处理大流量的易燃易爆物料，不难想象，这些装置一旦发生事故，后果很难局限在厂区范围之内，极易演变成危害长远的生态灾难。最近几年发生的一系列化工事故及其引发的后续灾害，使人们认识到提高化工生产过程安全的重要性和紧迫性。化工安全是一个复杂的系统工程问题，既有政策、法规方面的问题，也有技术、管理方面的问题。目前，人们关注的重点大多放在事故发生当时和随后的应急措施上面，这是完全必要的。但要保证化工生产安全，从技术角度来看，关键是要从源头上减少事故发生的概率，即在设计阶段，就要着力设计出具有本质安全特征的生产过程，这种过程本身就具有维持其稳定运行及不易发生事故的能力。至今，化工领域已通过强化、代替、缓和、简化等途径使所设计的过程具有比较小的危险性，例如，避免选择具有危险中间产品的反应路径；采用比较温和的操作条件(避免高温、高压)；尽可能采用基于先进技术的易于控制的简单流程等。这些工作都为本质安全化工过程的设计奠定了很好的基础。

长期以来，虽然化工过程设计水平随计算机技术的发展有很大的提高，但总体来说，目前化工过程设计都以利润最大为目标，而对安全要求相对考虑不够；此外，每个过程都是针对固定的工况进行优化设计的，这样设计出来的化工系统虽能实现预定的经济目标，但在生产中暴露出的致命弱点是缺乏适应外界条件变化的能力。事实上，影响化工生产的不确定性因素很多，工厂投入生产以后，原来设计时考虑的原料、操作工况及产品结构都有可能发生变化，这些不确定参数的变化往往会使实际工况远离设计工况，致使系统的操作不能很好地满足生产过程的约束条件，导致产品不合格以及许多参数，诸如温度、压力等不能控制在需要的范围内，操作难以稳定。有些过程反应本身是强非线性的，在有些特殊的操作点，温度和压力稍有上升，即这些参数稍有变化，反应就会变得特别强烈，严重时就会导致事故发生，甚至引起重大灾难。根据本质安全的理

念，消除事故的最佳方法不是依靠更加可靠的附加安全设施，而是通过消除危险或者降低危险程度以取代这些安全装置，从而降低事故发生的可能性和严重性。因此，化工过程设计除了考虑经济性外，还要考虑如何使设计出的过程系统本身就具有维持其稳定运行及不易发生事故的本质安全的特征。安全性是一个综合的指标，它通常是由过程的稳定性、柔性和可控性等多个过程特征来综合分析量化的。近十年来，国内外学者围绕稳定性、柔性和可控性做了大量的工作，为设计出面向本质安全化的化工过程奠定了基础。

本书在综述现有化工过程本质安全化研究工作的基础上，重点对化工生产过程在不确定因素扰动下维持稳定操作的关键科学问题进行了论述。首先介绍了化工过程多稳态现象及多稳态解的求解方法，化工过程多稳态解的稳定性分析方法，稳定稳态解的稳定性量化的表征方法；然后介绍了化工过程中可能引发振荡现象的奇异点的求解方法以及在化工过程设计中规避这些奇异点的方法；之后介绍了综合考虑稳定性和系统奇异点特性的化工过程本质安全化的设计方法；接着详细介绍了工业聚丙烯过程的多稳态现象及其稳定性分析；并展望了在设计过程中将稳定性与柔性分析相结合的方法。在本书的写作过程中，我们参考了有关的重要专著和相关的众多期刊文献，书中大部分内容为作者多年来从事化工过程多稳态解及稳定性分析的基础理论与应用研究工作的一些成果。

本书的编写得到了清华大学化工系过程系统过程研究所团队的关心及支持，本书第 7 章的内容主要取材于刘柱彬的硕士论文(2014)，第 8 章的内容主要取材于蒋浩的学士论文(2013)，张楠对书中的多张图片做了仔细修改，在此向他们表示衷心的感谢！自 2006 年以来，编著者在这方面的研究先后获得一项“973”课题(2012CB720500)、一项国家自然科学青年基金(21306100)、一项博士点科研基金(20100002110021)、两项博士后科研基金(20100480282、2012T50099)的资助，借此对上述各单位的支持表示感谢！

面向本质安全化的化工过程设计的理论与方法等仍是当前国内外的研究热点课题。由于我们的研究能力与水平所限，错误与不足之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

编著者

2016 年 1 月于清华大学

目录

CONTENTS

第 1 章

引　言

1.1　背景简介

化工过程的安全需要法规、制度、管理和技术等多方面配合来解决这一问题。在技术方面，需要应用化学、化工、材料、机械、自动化等多个学科的知识来综合分析。为提高化工过程的安全性，目前常采用层次保护系统，而最有效的途径是在设计阶段就采用本质安全化的设计方法来设计化工过程。本节首先介绍层次保护系统，之后介绍本质安全化设计的方法，并且对系统的多稳态和稳定性进行阐述。

层次保护[1,2]系统如图 1-1 所示，化工过程的安全保护层次由内往外依次为：过程设计、基本控制、监控报警、自动防护、物理防护、工厂应急预案和社区应急预案。

如图 1-2 所示，经过一层层的保护措施之后，化工过程最终面临的风险大幅

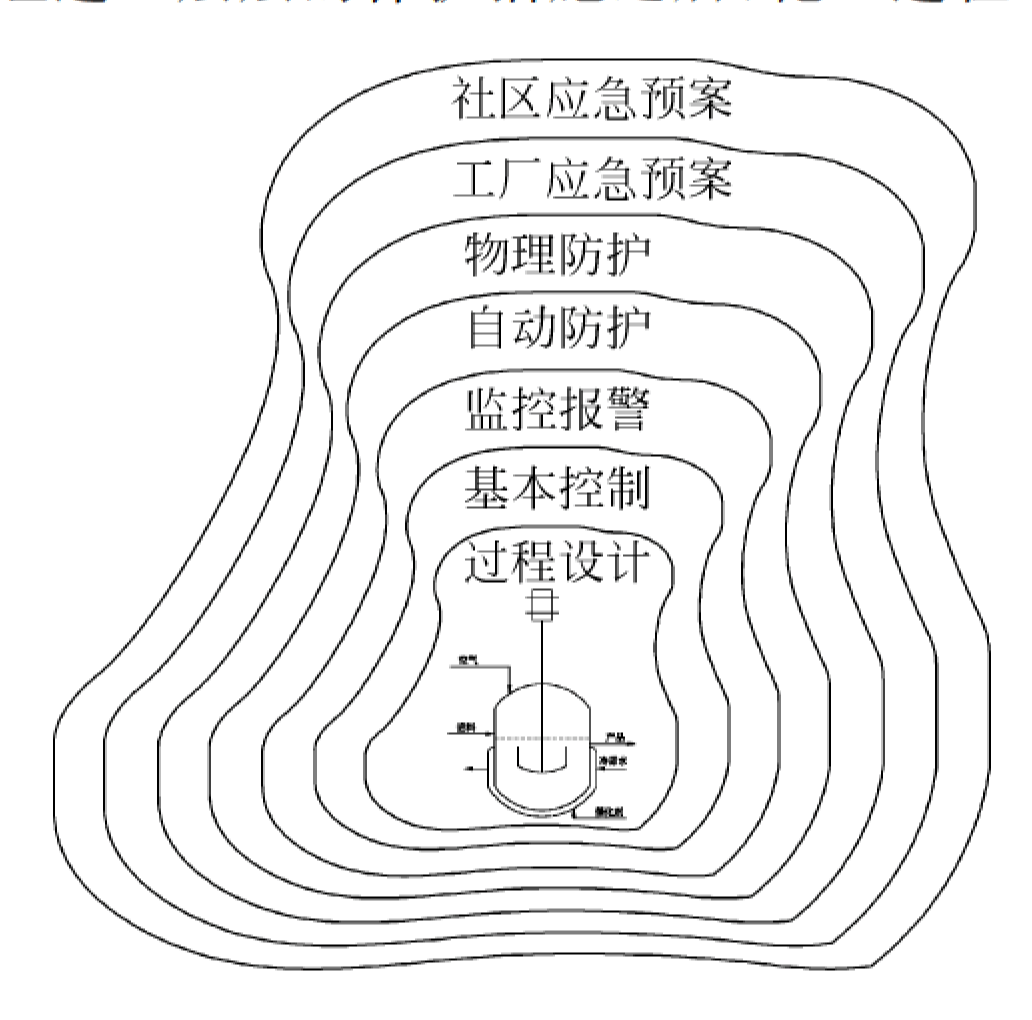


图 1-1　化工过程的层次保护系统

降低。但是随着时间的推移、设备的老化、控制器的失灵等，层次保护措施的作用会减弱，化工过程面临的潜在风险增加，如图 1-3 所示。因此，为了设计更加安全的化工系统，本质安全化的设计方案是最佳选择，在理想情况下如图 1-4 所示。

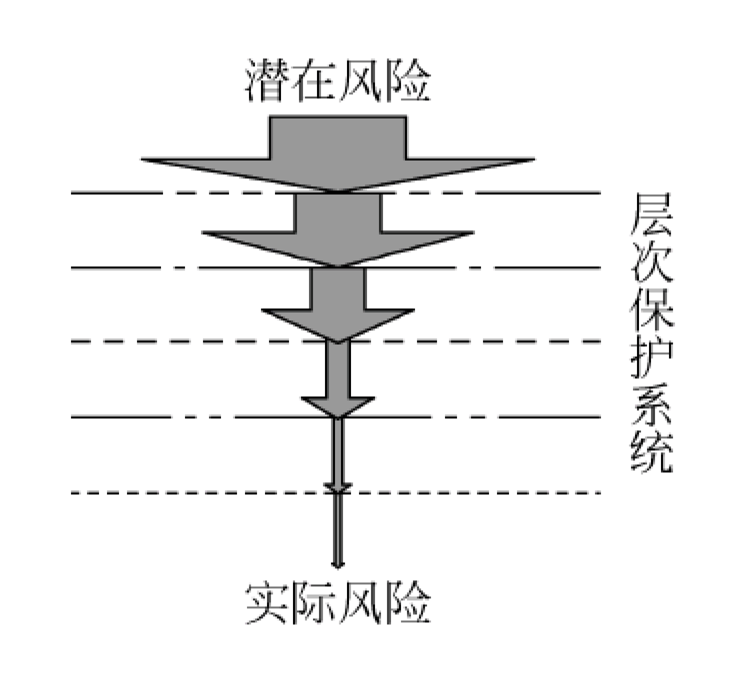


图 1-2　化工过程的层次保护系统面临的风险

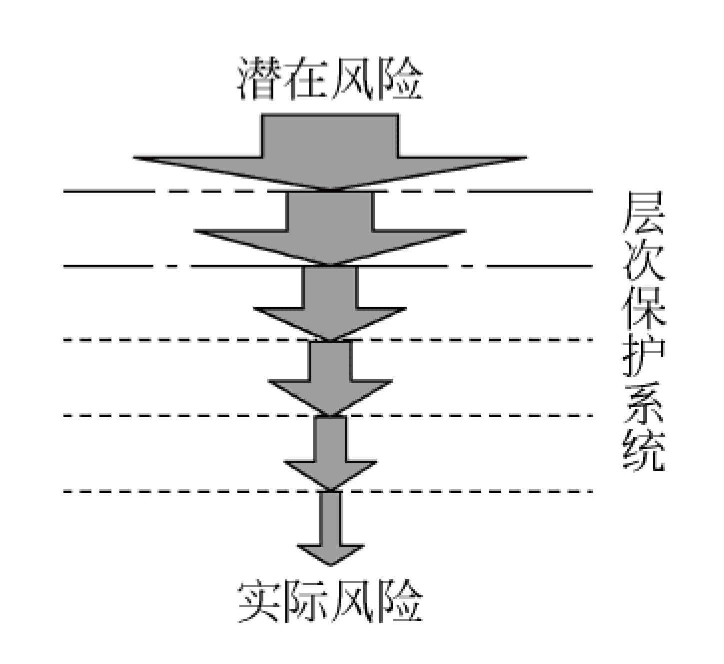


图 1-3　化工过程的层次保护系统失效时面临的风险

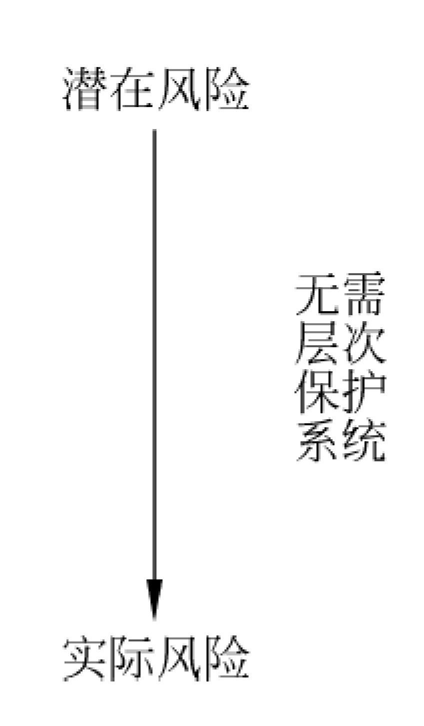


图 1-4　本质安全化设计的潜在风险

1.2　本质安全化设计方法研究进展

本质安全的概念由 Kletz[3] 在 1978 年提出，本质安全化(inherently safer)是指消除事故的最佳方法不是依靠附加的安全设施，而是通过在设计中消除危险或降低危险程度以取代这些安全装置，从而降低事故发生的可能性和严重性[4,5]。本质安全化是基于事物自身特性、规律，通过消除或减少工艺、设备中存在的危险物质或危险操作的数量，避免危险而非控制危险。实现本质安全化取决于生产所用材料的基本特性、工艺操作条件以及与工艺自身密切联系的其他相关特性，而不是依靠控制系统、互锁、冗长而特殊的操作程序来预防事故[6]。经过长期的实践，本质安全化的基本策略总结为四个方面的内容：危害

物质的最小化(minimize)、高危物质的替代化(substitute)、剧烈反应的温和化(moderate)以及过程工艺的简单化(simplify)。尽管无法完全消除所有危险源,但通过改变工艺和操作方式能减少事故发生的危害性[7]。Hendershot[8]综述了本质安全化设计方法在层次保护系统中降低系统潜在风险的特性。

对工艺过程的本质安全化的量化表征是研究的重点,研究人员提出了多种本质安全化的评价指数设计方法。Edwards 等[9]提出了本质安全原型指数(prototype inherent safety index,PIIS)计算不同反应路径的本质安全化程度。Heikkl 等[9]提出本质安全指数(inherent safety index,ISI)作为 PIIS 的补充。Koller 等[10]提出综合考虑安全健康环境指数(safety,health,safety index,SHE)方法,增加了对人员健康和周边环境影响因素的考虑。Palaniappan 等[11,12]针对 PIIS 和 ISI 指数区间水平不明显的缺点提出了 i-Safe 指数,当 PIIS 和 ISI 指数评价反应路径的分数接近时,用增加的特性指数作为补充来区分化工过程的本质安全化水平。Gentile 等[13,14]提出了基于模糊理论分析的本质安全指数(fuzzy based inherent safety index),针对 PIIS、ISI 和 i-Safe 指数方法中阶梯函数在处理端点数值时的不足,运用模糊逻辑和概率理论,将指数区间设置为连续,使用 if-then 的规则将定量的数据与定性的信息相结合,具有更好的逻辑性。王艳华等[15]采用基于模糊逻辑的 Mamdani 型模糊推理方法,确定评价指数,结果直观可视。李求进等[16]采用基于遗传算法的 Shepard 插值算法,在离散参照点之间插值确定不同工艺路线本质安全指数。Gupta 等[17]提出了图形化的方法表征本质安全特性,将多方面指数同时绘制在一张图中进行比较,具有良好的扩展性。Khan 等[18]提出了集成的本质安全指数(integrated inherent safety index,I2SI),流程被分割为多个子流程,计算子流程安全指数,最后求解总的流程安全指数,具有很好的灵活性。Meel 等[19]使用博弈论的方法对化工过程的经济性(profitability index,PI)、可控性(controllability index,CI)、安全性(safety and/or product quality index,S/Q)和柔性(flexibility index,FI)进行了综合,对多组离散的操作点进行多目标优化。Srinivasan 等[20]提出了本质优良性指数(inherent benign-ness index,IBI),用主成分分析不同反应路径的各个方面的指数组成一个矩阵,选择本质优良性的反应路径,具有良好的扩展性,克服了早期指数方法中主观划分范围和主观设置权重的不足。Leong 等[21,22]提出本质安全指数模型的方法(inherent safety index module,ISIM)和反应路径指数方法(process route index,PRI),将本质安全化理念的判断方法集成到 HYSYS 流程模拟软件中,在模拟流程的同时找到更严格并且本质更安全化的反应路径。Khan 等[23,24]对已有的一些本质安全评价指数方法进行了汇总和评价。樊晓华等[25,26]也对本质安全指数的部分方法进行了报道和评价。

上述工作中定量的本质安全化评价指数更多地用于指导如何选择反应路

径，降低事故发生时可能带来的损失，但不能确保降低事故发生的概率，因为化工过程具有强非线性，对于选定的反应路径，系统存在多个稳态（如图 1-5 所示），这些稳态操作点的稳定性不完全相同（如图 1-6 所示），对于稳定的稳态操作点它们的稳定性也不尽相同（如图 1-7 所示）；另一方面，在化工过程的体系中还存在 Hopf 奇异点（如图 1-8 所示）引发的周期性的振荡（如图 1-9 所示）生成复杂的极限环（如图 1-10 所示），影响过程的稳定性，降低产品的质量。因此，在化工过程设计阶段就需要考虑选择具有更好稳定性的稳态操作点，同时尽量避免选择可能产生自发振荡过程的操作点，进而从理论上降低化工过程中可能发生事故的概率，提高化工过程的本质安全化水平。

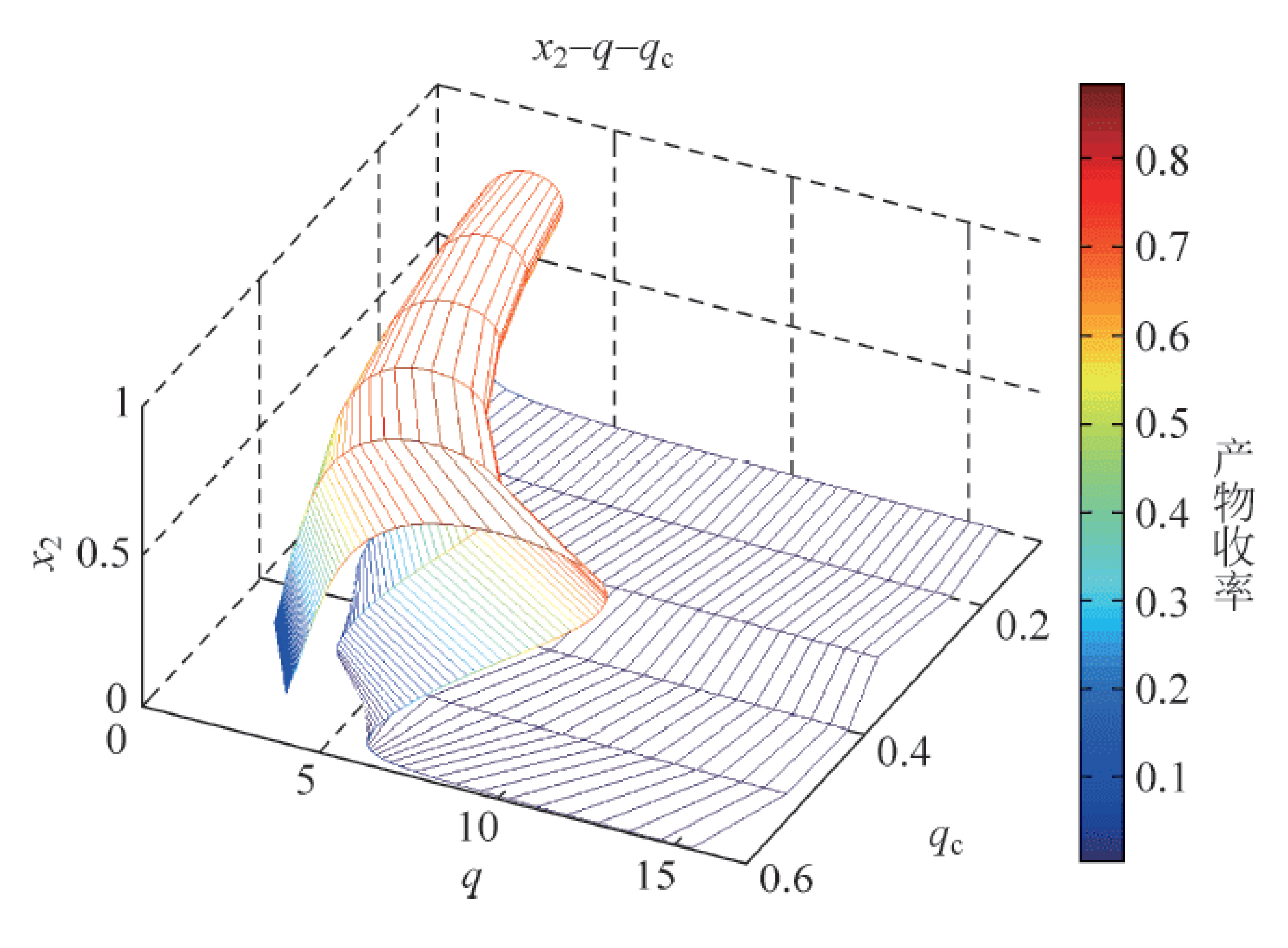


图 1-5　化工过程的多稳态

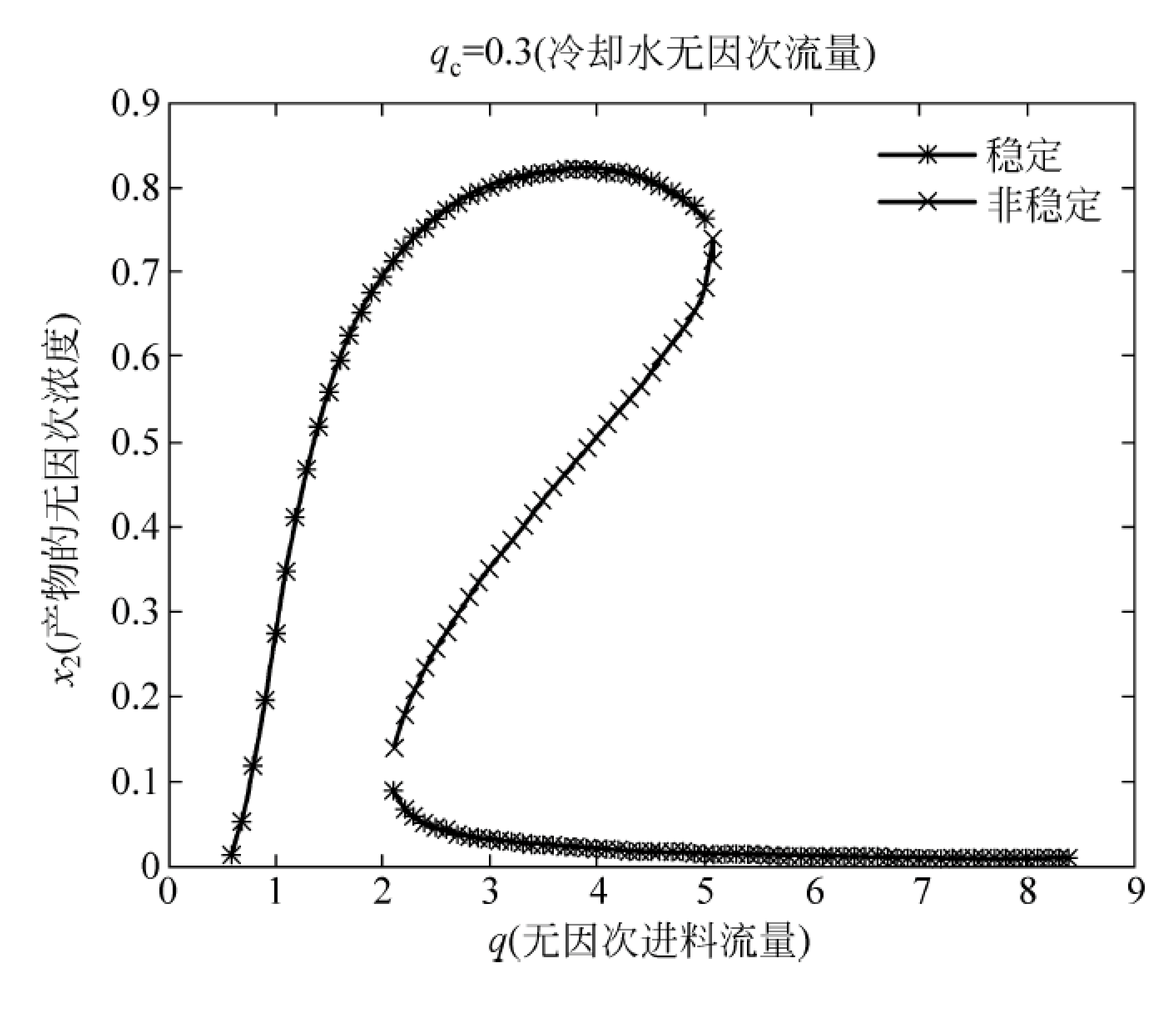


图 1-6　稳态操作点的不同稳定性

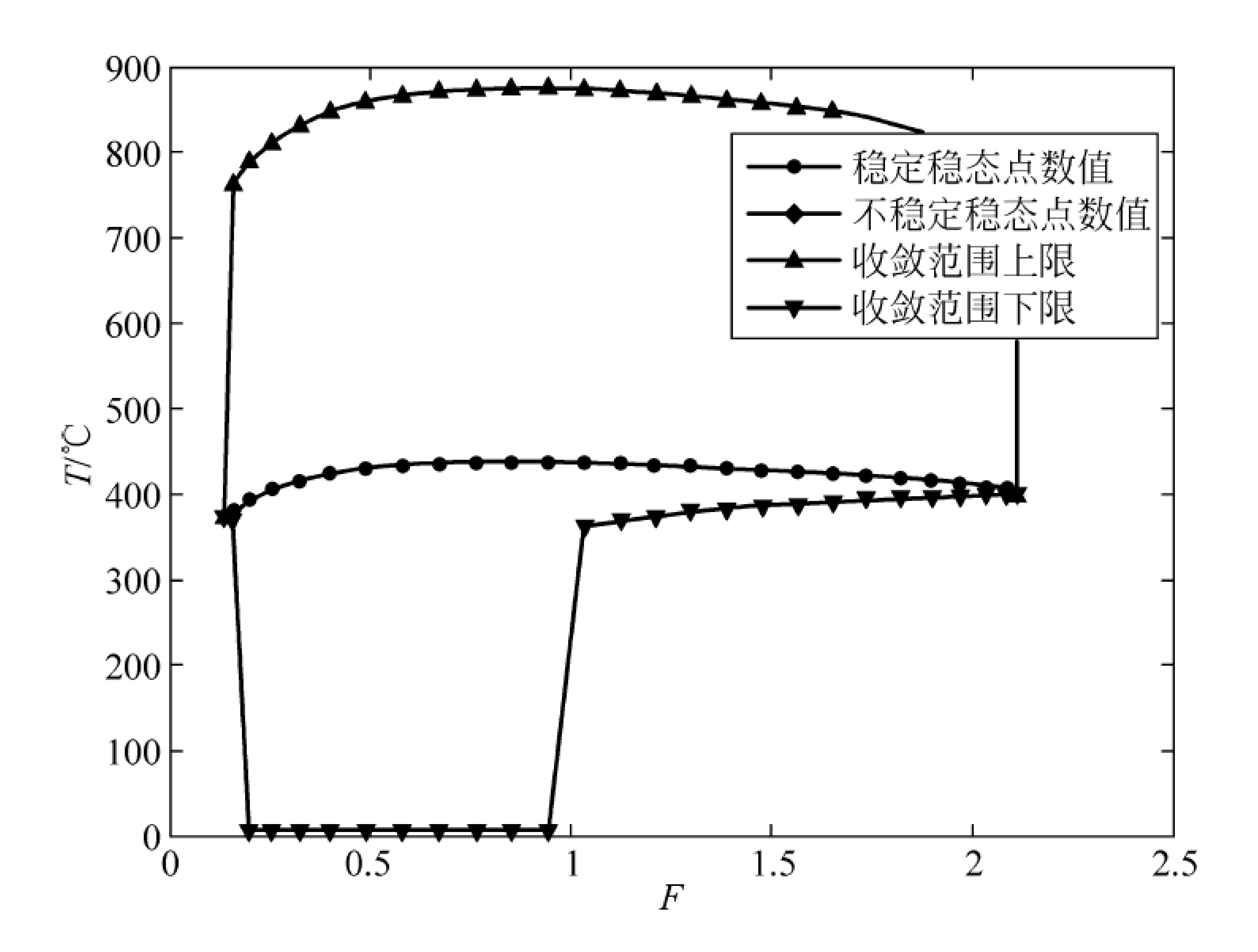


图 1-7 稳定稳态点的不同稳定性收敛范围

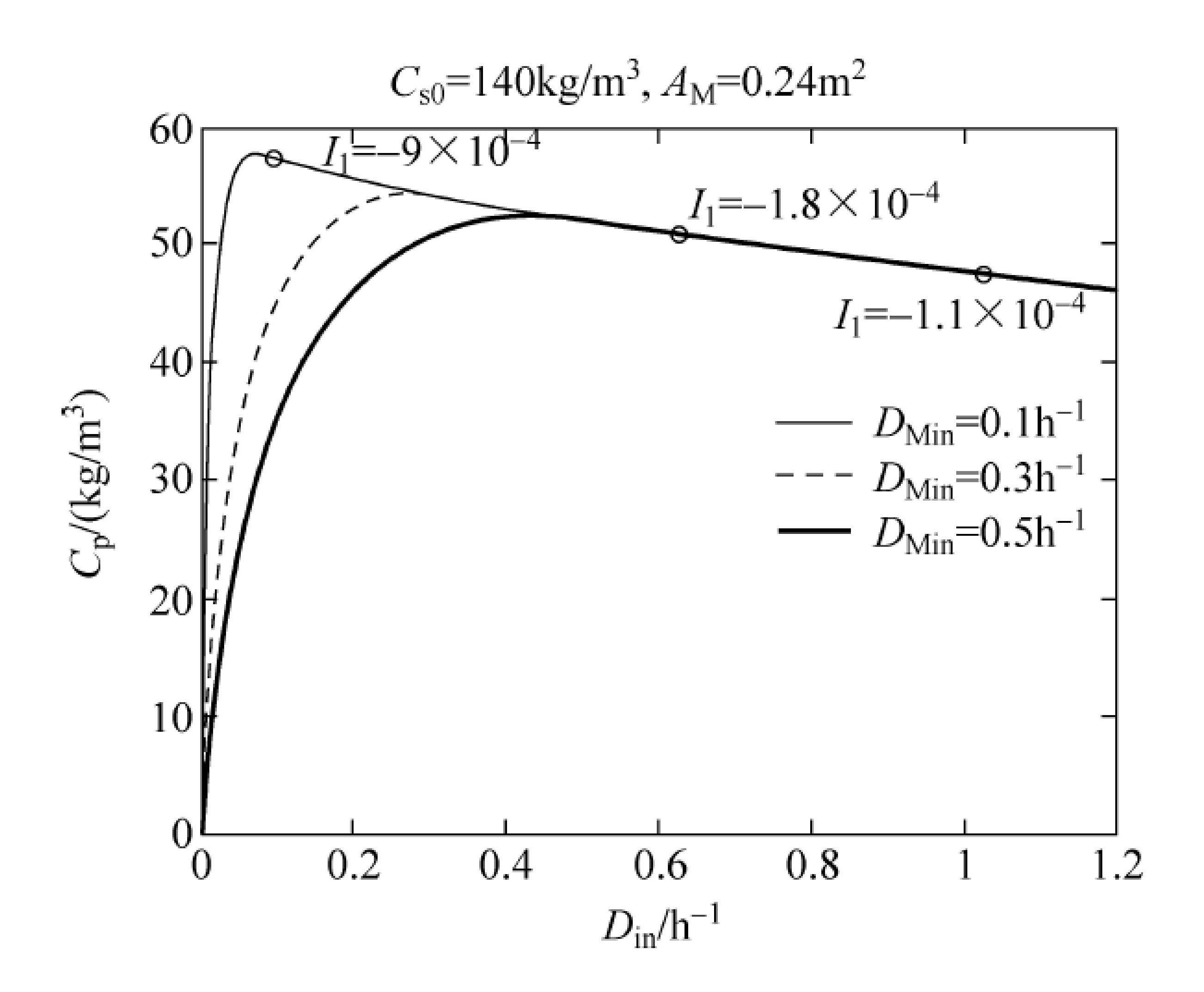


图 1-8 不同操作参数情况下体系中的霍普夫(Hopt)奇异点

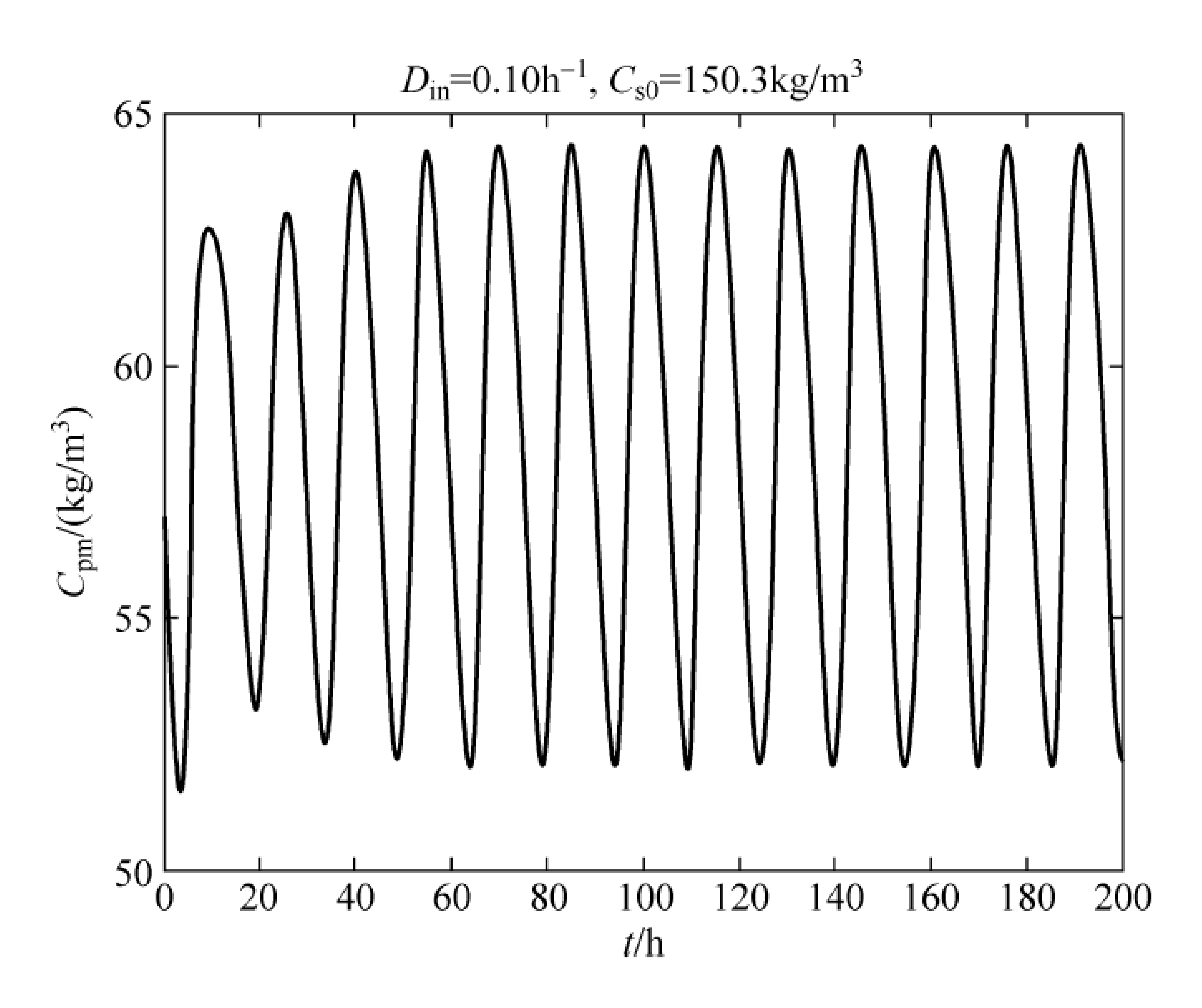


图 1-9　化工过程中的振荡现象

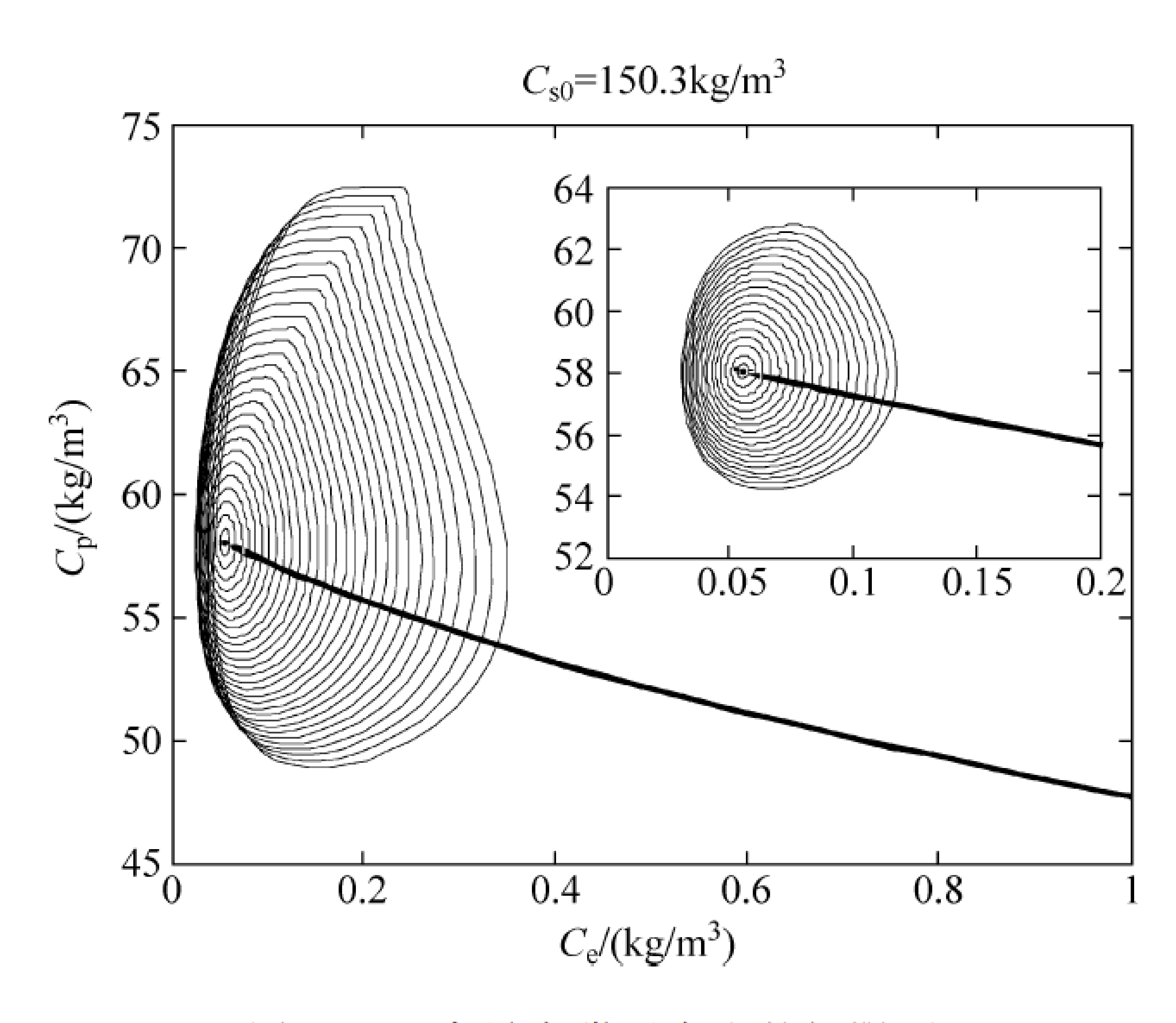


图 1-10　奇异点附近产生的极限环

1.3　本书内容介绍

本质安全化的思想是要在设计阶段就降低事故发生的概率和减少事故发生可能带来的损失，现有的研究中选择反应路径可以降低事故发生带来的损失，但不能确保降低事故发生的概率。因为化工过程是一个复杂的物理化学过

程，即使对于选定的反应路径，系统可能存在多个稳态，通常情况下，这些稳态操作点的稳定性不完全相同，而且对于稳定的稳态操作点它们的稳定性也不尽相同，因此，需要量化表征稳定的稳态点的稳定性来进一步标识系统的本质安全特性。另一方面，在化工过程的体系中还存在 Hopf 奇异点，在这些奇异点附近的操作点可能产生周期性振荡，影响化工过程的稳定操作，对于质量要求敏感的体系，这类奇异点更应该最大程度地避免。本书重点研究了化工过程的多稳态及其稳定性现象，提出了量化表征稳定稳态点稳定性的方法，同时研究了规避可能引发振荡的 Hopf 奇异点分布区域的方法，最后提出了面向本质安全化的化工过程设计方法框架，并且给出了一个工业过程稳定性分析的实例，以及后续的研究展望。书中详细介绍了以下内容：

(1) 介绍了化工过程的多稳态现象，给出了求解多稳态解的方法，以及稳态解的稳定性判断方法。

(2) 建立了量化表征稳定的稳态点的稳定性的方法，从稳定稳态点能够承受的最大扰动范围和扰动后回复之前操作点的速率两方面定量表征稳定的稳态点的稳定性。

(3) 提出了动态系统中操作参数区域内 Hopf 奇异点的识别方法，建立描述操作点距离奇异点区域的指数，量化表征操作点可能落入产生振荡现象操作区域的风险。

(4) 建立了综合考虑稳定稳态点稳定性、规避 Hopf 奇异点区域的化工过程设计方法框架，设计具有更好稳定性的化工过程。

参考文献

[1] Paul B. Layers of protection analysis for human factors (LOPA-HF)[J]. Process Safety Progress, 2002, 21(2): 119-129.

[2] Dennis C H. An overview of inherently safer design[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2006, 25(2): 98-107.

[3] Trevor A K. What you don't have, can't leak[J]. Chemistry and Industry, 1978, 6: 287-292.

[4] Trevor A K. Inherently safer design: The growth of an idea[J]. Process Safety Progress, 1996, 15(1): 5-8.

[5] Trevor A K. Inherently Safer Design-Its Scope and Future[J]. Institution of Chemical Engineers Trans IChemE, 2003, 81(Part B): 401-405.

[6] 克劳尔. 化工过程安全理论及应用[M]. 北京：化学工业出版社，2006.

[7] 李杰，马材增，刘桂玲，等. 化工工艺设备本质安全分析[C]//中国职业安全健康协会.

中国职业安全健康协会2008年学术年会论文集.中国职业安全健康协会,2008.
[8] Hendershot D C. An overview of inherently safer design[J]. Process Safety Progress, 2006,25(2):98-107.
[9] Edwards D,Lawrence D. Assessing the Inherent Safety of Chemical Process Routes: Is There a Relation Between Plant Costs and Inherent Safety? [J]Process Safety and Environmental Protection,1993,71(b):252-258.
[10] Koller G,Fischer U,Hungerbuhler K. Assessing Safety,Health,and Environmental Impact Early during Process Development[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2000,39(4):960-972.
[11] Palaniappan C,Srinivasan R,Tan R. Expert System for the Design of Inherently Safer Processes. 1. Route Selection Stage[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2002,41(26):6698-6710.
[12] Palaniappan C,Srinivasan R,Tan R B. Expert System for the Design of Inherently Safer Processes. 2. Flowsheet Development Stage[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2002,41(26):6711-6722.
[13] Gentile M,Rogers W J,Mannan M S. Development of an inherent safety index based on fuzzy logic[J]. AIChE Journal,2003,49(4):959-968.
[14] Gentile M,Rogers W J,Mannan M S. Development of a Fuzzy Logic-Based Inherent Safety Index[J]. Process Safety and Environmental Protection,2003,81(6):444-456.
[15] 王艳华,陈宝智,黄俊.化工过程本质安全性之模糊评价系统[J].中国安全科学学报,2008(07):128-133.
[16] 李求进,陈杰,石超,等.基于本质安全的化学工艺风险评价方法研究[J].中国安全生产科学技术,2009,5(02):45-50.
[17] Gupta J P,Edwards D W. A simple graphical method for measuring inherent safety [J]. Journal of Hazardous Materials,2003,104(1-3):15-30.
[18] Khan F I,Amyotte P R. I2SI: A comprehensive quantitative tool for inherent safety and cost evaluation[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries,2005,18(4-6):310-326.
[19] Meel A,Seider W D. Game theoretic approach to multiobjective designs: Focus on inherent safety[J]. AIChE Journal,2006,52(1):228-246.
[20] Srinivasan R,Nhan N T. A statistical approach for evaluating inherent benign-ness of chemical process routes in early design stages[J]. Process Safety and Environmental Protection,2008,86(3):163-174.
[21] Leong C T,Shariff A M. Inherent safety index module (ISIM) to assess inherent safety level during preliminary design stage[J]. Process Safety and Environmental Protection,2008,86(2):113-119.
[22] Leong C T,Shariff A M. Process route index (PRI) to assess level of explosiveness for inherent safety quantification[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries,2009,22(2):216-221.
[23] Khan F I,Sadiq R,Amyotte P R. Evaluation of available indices for inherently safer

design options[J]. Process Safety Progress，2003，22(2)：83-97.

[24]　Rahman M，Heikkil A-M，Hurme M. Comparison of inherent safety indices in process concept evaluation[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries，2005，18(4-6)：327-334.

[25]　樊晓华，吴宗之，宋占兵. 化工过程的本质安全化设计策略初探[J]. 应用基础与工程科学学报，2008(02)：191-199.

[26]　周华，李秀喜，钱宇. 石油化工过程安全技术研究进展[J]. 化工进展，2008，205(10)：1498-1504.

第 2 章

化工过程中的多稳态现象

2.1 引言

化工过程是复杂的物理化学过程，在新物质生成的同时伴随有能量的吸收与释放。描述化学反应系统的方程组具有很强的非线性[1,2]，这类非线性问题一般具有多个稳态解[3~7]。稳态解是指使系统处于稳态的操作点对应的数值，通常有多个，稳态解不随时间的发展而变化。从数学上来看，稳态解就是非线性方程组存在的多个解。对于化工过程，稳态操作是生产中关注的，因此，求解系统的稳态解的分布情况对于深入理解化工反应系统有重要意义。

在实际生产中，反应器的操作条件会受到人为操作、不确定因素的影响而不断发生改变。在不同的操作条件参数下，系统对应的稳态解也不相同。因此，求解系统随着操作条件参数变化时的稳态解是具有实际意义的。

本章首先介绍求解非线性方程组解的主要方法，在此基础上，以理想连续搅拌全混釜串联反应过程为研究对象，计算得到该系统在操作参数空间内的多稳态解空间曲面，之后分析甲苯氧化过程中系统的多稳态解的特性。

2.2 非线性方程组求解方法

对于非线性方程组 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{0}$，$\boldsymbol{x}=(x_1,x_2,\cdots,x_n)^{\mathrm{T}}\in\mathbf{R}^n$，其中 $\boldsymbol{F}=(f_1,f_2,\cdots,f_n)^{\mathrm{T}}$ 是从 $\Omega\in\mathbf{R}^n$ 到 $\mathbf{R}^n$ 的光滑映射。求解非线性方程组的解具有重要意义。我们知道，牛顿迭代法和它的变体是解非线性方程组解的经典方法，至今仍是基本而重要的方法。但是通常情况下，它的收敛半径很小，因此需要寻找到较好的初值 $\boldsymbol{x}_0$。而寻求一个好的初值，本身就是一个困难的问题。在 20 世纪 70 年代，发展了一种延拓法，也称同伦延拓法，这种算法具有大范围的收

敛性，初值的选取范围被显著扩大，成为求解非线性方程组最有效的方法。蔡大用、白峰杉[8]指出："克服牛顿法的局部收敛性，寻找大范围收敛的算法可以说是几代人的梦想。"而同伦延拓法已经部分实现了这种梦想，但它用于计算非线性微分方程组的多解时，有时也可能发散。于是学者又提出了多启动的同伦延拓法[9]，相比同伦延拓法，使用多条延拓曲线，具有更好的收敛性，在某种程度上克服了这种缺点，在多解的计算研究中起到一定作用。另一种思路，不使用牛顿迭代算法，转而使用单纯形法、长方体法来搜索非线性方程组的解，也可以使用优化方法例如遗传算法、郭涛算法来求解一些非线性方程组的解。最后，我们本书后面介绍了扩展的同伦延拓法，用于求带有参数的非线性方程组在参数连续变化时，不断变化的方程组的解。

2.2.1　线性方程组高斯消元法和共轭梯度法

非线性问题通常会转化为一系列线性问题来处理，因此，求解线性方程组的方法是求解非线性方程组的基础。考虑一般的 n 阶线性方程组

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{x} = \boldsymbol{b}$$

其中 $\boldsymbol{A}$ 是 n 阶方阵 $\boldsymbol{A}=\{a_{ij}\}_{n\times n}$，而 $\boldsymbol{x}=(x_1,x_2,\cdots,x_n)^{\mathrm{T}}$，$\boldsymbol{b}=(b_1,b_2,\cdots,b_n)^{\mathrm{T}}$ 是 n 维列矢量，假定系数矩阵 $\boldsymbol{A}$ 非奇异，即其行列式不为零，$|\boldsymbol{A}|=\det(\boldsymbol{A})\neq 0$。

常用的求解方法是高斯消元法，对于对称正定的矩阵 $\boldsymbol{A}$，还可以使用共轭梯度法来求解。

2.2.1.1　高斯消元法

高斯消元法是一种经典的直接解法，实践表明，目前仍然是一种重要的有效算法，特别是在系数矩阵 $\boldsymbol{A}$ 非对称、也不正定的一般情形。

进行高斯消元计算时，一般应采用主元消去法，以保证计算过程的舍入误差不会被放大与扩散。许多由微分方程导出的方程组，矩阵 $\boldsymbol{A}$ 是对角占优的，对角线上的元素就是主元素，经过消元后仍是主元。

高斯消元法求解 n 阶线性方程组，总共需要做乘除法运算约 $n^3/3$ 次。对于规模较大的问题，需要使用计算机集群、超级计算机，甚至云计算平台。实践表明，更有效的方法是针对问题的特征，构造高效的算法来解决问题，例如，当矩阵 $\boldsymbol{A}$ 是对称正定矩阵时，共轭梯度法就是一种高效的算法。

2.2.1.2　共轭梯度法

M. Hestenes 和 E. Stiefel[10] 提出用正交投影思想求解线性方程组的方法，开拓了另一种类型的快速高效算法。

当矩阵 $\mathbf{A}$ 对称正定时，对 $\boldsymbol{x}\neq\mathbf{0}$，内积$(\mathbf{A}\boldsymbol{x},\boldsymbol{x})>0$，可定义范数 $\|\boldsymbol{x}\|_{\mathbf{A}}=\sqrt{(\mathbf{A}\boldsymbol{x},\boldsymbol{x})}$。若$(\mathbf{A}\boldsymbol{x},\boldsymbol{y})=0$，称 $\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}$ 为 $\mathbf{A}$ 正交。仿照变分法，求解线性方程组 $\mathbf{A}\boldsymbol{x}=\boldsymbol{b}$ 可以转化为极小化相应的二次函数

$$F(\boldsymbol{x})=\frac{1}{2}(\mathbf{A}\boldsymbol{x},\boldsymbol{x})-(\boldsymbol{b},\boldsymbol{x})=\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{n}a_{ij}x_ix_j-\sum_{i=1}^{n}b_ix_i$$

在几何上，$F(\boldsymbol{x})=F(\boldsymbol{x}^0)$是 $n-1$ 维二次椭球曲面。梯度是 $F(\boldsymbol{x})$上升最快的方向，二次函数 $F(\boldsymbol{x})$在 $\boldsymbol{x}$ 的梯度为

$$\mathrm{grad}F(\boldsymbol{x})=\mathbf{A}\boldsymbol{x}-\boldsymbol{b}=-\boldsymbol{r},\quad \boldsymbol{r}=\{r_1,r_2,\cdots,r_n\}^{\mathrm{T}}$$

其中 $\boldsymbol{r}$ 为残量(residual)，$F(\boldsymbol{x})$的极小点 $\boldsymbol{x}$ 满足 $\mathrm{grad}F(\boldsymbol{x})=\mathbf{0}$，即 $\mathbf{A}\boldsymbol{x}-\boldsymbol{b}=0$。

先简单介绍最速下降法(steepest descent method)。

最速下降法 为了求 $F(\boldsymbol{x})$的极小点，基本思想是：先从已有近似值$\boldsymbol{x}^k$ 开始，$\boldsymbol{x}^0$ 是初始值，沿着下降最快的方向(即反梯度方向 $\boldsymbol{p}^k=\boldsymbol{r}^k=-\mathrm{grad}F(\boldsymbol{x}^k)$)搜索下一个近似值 $\boldsymbol{x}^{k+1}$，使得在该方向上 $F(\boldsymbol{x})$达到极小，即取迭代

$$\boldsymbol{x}^{k+1}=\boldsymbol{x}^k+c_k\boldsymbol{p}^k,\quad k=0,1,2,\cdots$$

这里 c_k 应极小化以下二次函数：

$$F(\boldsymbol{x}^k+c_k\boldsymbol{p}^k)=\min_c F(\boldsymbol{x}_k+c\boldsymbol{p}^k)$$

同二次函数求极值一样，我们有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}c}F(\boldsymbol{x}^k+c\boldsymbol{p}^k)=c(\mathbf{A}\boldsymbol{p}^k,\boldsymbol{p}^k)-(\boldsymbol{r}^k,\boldsymbol{p}^k)=0,\quad c_k=\frac{(\boldsymbol{r}^k,\boldsymbol{p}^k)}{(\mathbf{A}\boldsymbol{p}^k,\boldsymbol{p}^k)}$$

于是得到最速下降法的迭代格式如下：

取任意初值 $\boldsymbol{x}^0$，再

(1) 求残量 $\boldsymbol{r}^k=\boldsymbol{b}-\mathbf{A}\boldsymbol{x}^k$，$k=0,1,2,\cdots$；

(2) 计算修正参数 $c_k=(\boldsymbol{r}^k,\boldsymbol{r}^k)/(\mathbf{A}\boldsymbol{r}^k,\boldsymbol{r}^k)$；

(3) 修正 $\boldsymbol{x}^k$ 为 $\boldsymbol{x}^{k+1}=\boldsymbol{x}^k+c_k\boldsymbol{r}^k$。

只要 $\mathbf{A}$ 正定，该方法肯定收敛。但理论分析与计算表明，最速下降法收敛速度较慢，其收敛估计为

$$\|\boldsymbol{x}^{k+1}-\boldsymbol{x}^k\|_{\mathbf{A}}\leqslant\left(\frac{\lambda_n-\lambda_1}{\lambda_n+\lambda_1}\right)^k\|\boldsymbol{x}^1-\boldsymbol{x}^0\|_{\mathbf{A}}$$

当条件数 $\mathrm{cond}(\mathbf{A})=\lambda_n/\lambda_1$ 很大时，$F(\boldsymbol{x}^k)$的等高线是一个很扁的椭圆，其负梯度方向可能偏离真解 $\boldsymbol{x}^*$ 很远，迭代过程的逼近效果不好。虽然如此，但是最速下降法仍然提供了一种很好的正交投影思想。

共轭梯度法(CGM)是最速下降法的改进算法，除了负梯度方向 $\boldsymbol{r}^k$ 之外，还引进共轭关系(即 $\mathbf{A}$ 正交)选取另一个修正方向 $\boldsymbol{p}^k$(称为 $\mathbf{A}$ 共轭方向)，其计算步骤如下：

第 1 步，与最速下降法一样，对任意初值 $\boldsymbol{x}^0$，求反梯度方向和修正方向

$$\boldsymbol{p}^1 = \boldsymbol{r}^0 = -\operatorname{grad}F(\boldsymbol{x}^0), \quad c_1 = \frac{(\boldsymbol{r}^0, \boldsymbol{p}^1)}{(\boldsymbol{A}\boldsymbol{p}^1, \boldsymbol{p}^1)}$$

$$\boldsymbol{x}^1 = \boldsymbol{x}^0 + c_1\boldsymbol{p}^1, \quad \boldsymbol{r}^1 = \boldsymbol{b} - \boldsymbol{A}\boldsymbol{x}^1;$$

第 k 步，求取的修正方向 $\boldsymbol{p}^k$，不是简单地取为负梯度方向 $\boldsymbol{r}^k$，而是用 $\boldsymbol{r}^{k-1}$ 和 $\boldsymbol{p}^{k-1}$ 的线性组合来表示 $\boldsymbol{p}^k$：

$$\boldsymbol{p}^k = \boldsymbol{r}^{k-1} + d_k\boldsymbol{p}^{k-1}, \quad k = 2,3,\cdots$$

并使 $\boldsymbol{p}^k$ 为 $\boldsymbol{p}^{k-1}$ 的共轭方向，即满足共轭关系（也称 $\boldsymbol{A}$ 正交）：

$$(\boldsymbol{p}^k, \boldsymbol{A}\boldsymbol{p}^{k-1}) = (\boldsymbol{A}\boldsymbol{p}^k, \boldsymbol{p}^{k-1}) = 0$$

由此可以确定参数

$$d_k = -\frac{(\boldsymbol{r}^{k-1}, \boldsymbol{A}\boldsymbol{p}^{k-1})}{(\boldsymbol{p}^{k-1}, \boldsymbol{A}\boldsymbol{p}^{k-1})}$$

然后使用线性组合 $\boldsymbol{x}^k = \boldsymbol{x}^{k-1} + c_k\boldsymbol{p}^k$，使得二次函数 $F(\boldsymbol{x})$ 极小化，即可确定常数

$$c_k = \frac{(\boldsymbol{r}^{k-1}, \boldsymbol{p}^k)}{(\boldsymbol{A}\boldsymbol{p}^k, \boldsymbol{p}^k)}$$

由上述算法得到了两个向量序列 $\{\boldsymbol{r}^k, \boldsymbol{p}^k\}$，具有下述正交性质：

$$(\boldsymbol{r}^k, \boldsymbol{p}^k) = 0, \quad k = 1,2,\cdots; \quad (\boldsymbol{r}^k, \boldsymbol{r}^l) = 0, \quad (\boldsymbol{p}^k, \boldsymbol{A}\boldsymbol{p}^l) = 0, \quad k \neq l$$

因此 $\{\boldsymbol{r}^l\}$ 是正交系，$\{\boldsymbol{p}^l\}$ 是 $\boldsymbol{A}$ 正交系。利用这些正交性质，两个参数 c_k 和 d_k 有更简单的表示方法，文献[11]中对两种正交序列的性质做了较好的论证。

综上所述，可以得到共轭梯度法更便于计算的格式：

(1) 定任意初值 $\boldsymbol{x}^0$，计算残量 $\boldsymbol{r}^0 = \boldsymbol{b} - \boldsymbol{A}\boldsymbol{x}^0$，取 $\boldsymbol{p}^1 = \boldsymbol{r}^0$（此步与最速下降法相同）。

(2) 对 $k=1,2,3,\cdots$ 采用迭代公式计算：

$$c_k = \frac{(\boldsymbol{r}^{k-1}, \boldsymbol{r}^{k-1})}{(\boldsymbol{p}^k, \boldsymbol{A}\boldsymbol{p}^k)}$$

$$\boldsymbol{x}^k = \boldsymbol{x}^{k-1} + c_k\boldsymbol{p}^k, \quad \boldsymbol{r}^k = \boldsymbol{r}^{k-1} - c_k\boldsymbol{A}\boldsymbol{p}^k \text{（残量，负梯度方向）}$$

$$d_k = \frac{(\boldsymbol{r}^k, \boldsymbol{r}^k)}{(\boldsymbol{r}^{k-1}, \boldsymbol{r}^{k-1})}, \quad \boldsymbol{p}^{k+1} = \boldsymbol{r}^k + d_k\boldsymbol{p}^k \text{（共轭方向）}$$

使用该方法，迭代 m 次后得到近似解 $\boldsymbol{x}^m$，持续迭代计算，直到计算结果满足精度要求为止。

共轭梯度法计算比较简单，在整个计算过程中，$\boldsymbol{A}$ 的形状保持不变，只要计算 $\boldsymbol{A}\boldsymbol{p}^k$ 及一些点乘积 $(\boldsymbol{r}^k, \boldsymbol{r}^k)$ 及 $(\boldsymbol{p}^k, \boldsymbol{A}\boldsymbol{p}^k)$。当 $\boldsymbol{A}$ 是高度稀疏矩阵时，计算 $\boldsymbol{A}\boldsymbol{p}^k$ 的工作量会显著减少。

如果没有舍入误差，对 n 阶方程组 $\boldsymbol{A}\boldsymbol{x} = \boldsymbol{b}$，理论上能保证最多 n 步求得精确解，因此共轭梯度法实质上是一种直接方法。但是由于计算过程中的舍入误差

与机器误差，正交性在迭代计算中逐渐受到破坏，经 n 步迭代并未终止，因此在一段时间里共轭梯度法并没有受到特别的重视。直到后来发现上述迭代有很好的收敛性质，k 次迭代有误差估计为

$$\| \boldsymbol{x}^{k+1} - \boldsymbol{x}^{k} \|_{\boldsymbol{A}} \leqslant 2\left(\frac{\sqrt{\operatorname{cond}(\boldsymbol{A})}-1}{\sqrt{\operatorname{cond}(\boldsymbol{A})}+1}\right)^{k} \| \boldsymbol{x}^{1} - \boldsymbol{x}^{0} \|_{\boldsymbol{A}}$$

它的收敛速度比最速下降法好很多。许多计算表明，共轭梯度法迭代次数不是很多时，精度已经很好(而迭代次数很大时，正交性变坏，收敛速度变慢)，因此，人们更愿意把共轭梯度法当作一种迭代算法使用，它是目前最常用的计算方法之一。

2.2.2 牛顿法及其变体

求解非线性方程组，通常使用迭代法，同时需要找到一个好的初值。在求解非线性方程组的历史中，牛顿迭代法是最经典的算法，至今仍是非常重要的计算方法，文献[12]中对这一方法做了详细介绍。

设方程组 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{0}$ 的根是 $\boldsymbol{x}^{*}$，雅可比矩阵 $\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})$ 在 $\boldsymbol{x}^{*}$ 的某领域 $N(\boldsymbol{x}^{*})\subset\Omega$ 中非奇异。方向矢量为

$$\boldsymbol{V}(\boldsymbol{x}) = -(\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}))^{-1}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})$$

由于在邻域 $N(\boldsymbol{x}^{*})$ 中每点 $\boldsymbol{x}$ 都对应着一个方向 $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{x})$，因此它们在区域 $N(\boldsymbol{x}^{*})$ 中构成了一个向量场，这些向量曲线都向点 $\boldsymbol{x}^{*}$ 汇集。设已知根 $\boldsymbol{x}^{*}$ 的一个近似值 $\boldsymbol{x}^{0}$，用多元函数的 Taylor 展开

$$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^{*}) - \boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^{0}) = \mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^{0})(\boldsymbol{x}^{*} - \boldsymbol{x}^{0}) + \frac{1}{2}(\boldsymbol{x}^{*} - \boldsymbol{x}^{0})^{\mathrm{T}}(\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{\xi}))^{2}(\boldsymbol{x}^{*} - \boldsymbol{x}^{0})$$

可以解出

$$\boldsymbol{x}^{*} - \boldsymbol{x}^{0} = \boldsymbol{V}(\boldsymbol{x}^{0}) - \frac{1}{2}(\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^{0}))^{-1}(\boldsymbol{x}^{*} - \boldsymbol{x}^{0})^{\mathrm{T}}(\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{\xi}))^{2}(\boldsymbol{x}^{*} - \boldsymbol{x}^{0})$$

由于 $\boldsymbol{x}^{*} - \boldsymbol{x}^{0}$ 很小，可弃去等号右边第 2 项，得到 $\boldsymbol{x}^{*}$ 的近似值，即牛顿公式：

$$\boldsymbol{x}^{1} = \boldsymbol{x}^{0} + \boldsymbol{V}(\boldsymbol{x}^{0})$$

与前式相减，误差表示为

$$\boldsymbol{x}^{*} - \boldsymbol{x}^{1} = -\frac{1}{2}(\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^{0}))^{-1}(\boldsymbol{x}^{*} - \boldsymbol{x}^{0})(\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{\xi}))^{2}(\boldsymbol{x}^{*} - \boldsymbol{x}^{0})^{\mathrm{T}}$$

因此总误差估计为

$$\| \boldsymbol{x}^{*} - \boldsymbol{x}^{1} \| \leqslant \beta_{0}\gamma \| \boldsymbol{x}^{*} - \boldsymbol{x}^{0} \|^{2}$$

其中 $\beta_{0} = \| (\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^{0}))^{-1} \|$，$\gamma = \frac{1}{2}\max\limits_{\boldsymbol{y}\in G} \| (\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{y}))^{2} \|$。一般地，可将已求得 $\boldsymbol{x}^{n}$

作为初值，使用牛顿迭代公式

$$x^{n+1} = x^n + V(x^n), \quad n = 0,1,2,\cdots$$

计算出下一步的新值 x^{n+1}。其误差估计为

$$\| x^* - x^n \| \leqslant \beta_{n-1}\gamma \| x^* - x^{n-1} \|^2 \leqslant \beta_0\beta_1\cdots\beta_{n-1}\gamma^n \| x^* - x^0 \|^{2n}$$

其中 $\beta_j = \| (DF(x^j))^{-1} \|$。由此可以看到，在根 x^* 附近，牛顿迭代法具有二次收敛性，在局部的范围下，它是沿着向量场

$$V(x) = -(DF(x))^{-1}F(x)$$

的方向前进的，这是最佳的选择方向，因此牛顿法至今都是求解非线性问题最基本最重要的方法。

然而，牛顿法有一个严格的限制，初值 x^0 必须在根 x^* 附近，才有上述收敛效果。也就是说，有一个以 x^* 为中心，以 r 为半径的球 $K(x^*, r)$，取其中的任意一点为初值，使用牛顿迭代法都会快速收敛到 x^*。r 为它的收敛半径，或称此收敛球为解 x 的吸引域。20 世纪 50 年代，苏联的 Meisovskix 和 Kantorovicz 研究了这个问题[13]，估计出它的收敛半径，一般都很小，具体如下。

Kantorovicz 定理 设 F 是从 $G \subset \mathbf{R}^d$ 到 $\mathbf{R}^d$ 的连续函数，在凸集 $G_0 \subset G$ 上可导，对任意 $x, y \in G_0$，存在常数 $\gamma > 0$，使得

$$\| DF(x) - DF(y) \| \leqslant \gamma \| x - y \|$$

假设存在 $x^0 \in G_0$，使得 $\| (DF(x^0))^{-1} \| \leqslant \beta$，$\| (DF(x^0))^{-1}F(x^0) \| \leqslant \eta$，且满足 $h = 2\beta\gamma\eta < 1$，那么使用牛顿迭代法产生的序列 $\{x^n\}$ 均在球 $K(x^0, r_1)$ 内，并收敛到唯一解 $x^* \in K(x^0, r^1) \cap G_0$，其中，半径 $r_1 = 2\eta/b$，$b = 1 + \sqrt{1-h}$。误差估计为

$$\| x^* - x^n \| \leqslant \frac{\eta}{2^{n-1}} h^{2^n - 1}$$

由此看到，要求 $h = 2\beta\gamma\eta \leqslant 1$ 是一个非常严格的限制，因为对于多维问题，β、γ 可能会很大，此时要求 η 很小，即要求 $\| F(x^0) \|$ 很小。虽然后续对牛顿迭代的收敛域还有许多研究，但都不能对此缺点有本质的改变。

要选择初值 x^0 很接近零点 x^* 一般是很困难的，因为我们事先并不知道 x^* 在哪里。一旦 x^0 初值选得不好，第 1 次迭代结果 x^1 将会落到收敛球之外，以后的迭代将不会收敛，即第 1 次迭代不好，可能导致整个迭代的发散。实际计算时，也经常遇到这种迭代不收敛的现象。

为了克服牛顿迭代可能落到收敛域之外的不足，提出了一种单调牛顿迭代格式：

$$x^{n+1} = x^n + hV(x^n), \quad 0 < h < 1,$$

只要选择适当的 $0 < h < 1$，可保证单调下降性 $\| F(x^{n+1}) \| < \| F(x^n) \|$。这种思想很重要，后文介绍的(多启动)延拓法也用到了这个思想。

牛顿法的另一个缺点是计算工作量很大。因为每次迭代，都要计算 $d\times d$ 雅可比矩阵 $\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^n)$并求逆。简化的方法之一是采用修正技巧：每计算一次矩阵 $\boldsymbol{B}_n=\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^n)^{-1}$，保持不变，作 m 次（如 3～5 次）内迭代，而这些内迭代只改变 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})$的值。即先定义 $\boldsymbol{x}^{n,0}=\boldsymbol{x}^n$，逐个计算

$$\boldsymbol{x}^{n,j}=\boldsymbol{x}^{n,j-1}-\boldsymbol{B}_n\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^{n,j-1}),\quad j=1,2,\cdots,m$$

并定义内迭代终值为 $\boldsymbol{x}^{n+1,0}=\boldsymbol{x}^{n,m}$。这种方法称为拟牛顿法，或改进的牛顿法。

这里虽然内迭代 m 次的工作量增加了，但一个循环达到了 $m+1$ 次收敛性：

$$\|\boldsymbol{x}^{n,m}-\boldsymbol{x}^*\|\leqslant C_m\|\boldsymbol{x}^n-\boldsymbol{x}^*\|^{m+1}$$

适当选择内迭代次数 m，可将整个计算工作量显著减小。

2.2.3　同伦延拓法

为了解决由于初值选择不好而导致的牛顿迭代发散的问题，同伦延拓法（Homotopy continuation）[3～5,8,14]提供了一种大范围收敛的迭代算法。同伦延拓法起初是研究算子方程的一种理论工具，后来应用于求解非线性方程与方程组。经过众多学者的不断研究，同伦延拓法目前已经成为大范围求解非线性问题的最有效方法。对于任意给定的初值，使用同伦延拓法通常可以求得问题的一个解。

考虑 $\boldsymbol{F}$：$D\subset\mathbf{R}^n\to\mathbf{R}^n$，求 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{0}$ 的解 $\boldsymbol{x}^*\in D$。同伦延拓算法的思想是引入一个参数 t，同时引入一个函数 $\boldsymbol{G}(\boldsymbol{x})$，满足 $\boldsymbol{G}(\boldsymbol{x}^0)=\boldsymbol{0}$。构造一个延拓函数 $\boldsymbol{H}(t,\boldsymbol{x})$，例如

$$\boldsymbol{H}(t,\boldsymbol{x})=t\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})+(1-t)\boldsymbol{G}(\boldsymbol{x})=0,\quad 0\leqslant t\leqslant 1$$

可以看出，对于延拓函数 $\boldsymbol{H}(t,x)$，$\boldsymbol{x}^0=\boldsymbol{x}(0)$是 $\boldsymbol{H}(0,\boldsymbol{x})=\boldsymbol{0}$ 的根。当 t 从 0 连续变化，逐渐增加到 1 时，存在一条相应的延拓曲线 $\boldsymbol{x}(t)$，其终点 $\boldsymbol{x}(1)=\boldsymbol{x}^*$ 是 $\boldsymbol{H}(1,\boldsymbol{x})=\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{0}$ 的解。延拓过程如图 2-1 所示。

从数值上求解上式，需要对参数 t 进行划分：$t_0=0<t_1<t_2<\cdots<t_m=1$，其中，要求步长 $h_j=t_j-t_{j-1}$较小，但是不一定相等。在实际计算中，步长将根据迭代计算的收敛情况来逐渐调整，也就是说，如果连续多步的迭代计算都很快收敛，那么可以适当增大步长，反之，如果迭代不容易收敛，那么就相应减小步长。

通过划分参数 t，我们需要逐个求解以下子问题（$j=1,2,\cdots,m$）：

$$P_j:\ \boldsymbol{H}(t_j,\boldsymbol{x})=t_j\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})+(1-t_j)\boldsymbol{G}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{0},\quad \text{初值 } \boldsymbol{x}(0)=\boldsymbol{x}(t_{j-1})$$

我们选取前一个子问题 P_{j-1}的解 $\boldsymbol{x}(t_{j-1})$，作为该子问题 P_j 的初值，特别地，当 $j=1$ 时，$\boldsymbol{x}(0)=\boldsymbol{x}^0$。因为从 t_{j-1} 到 t_j 的变化很小，通常情况下，初值

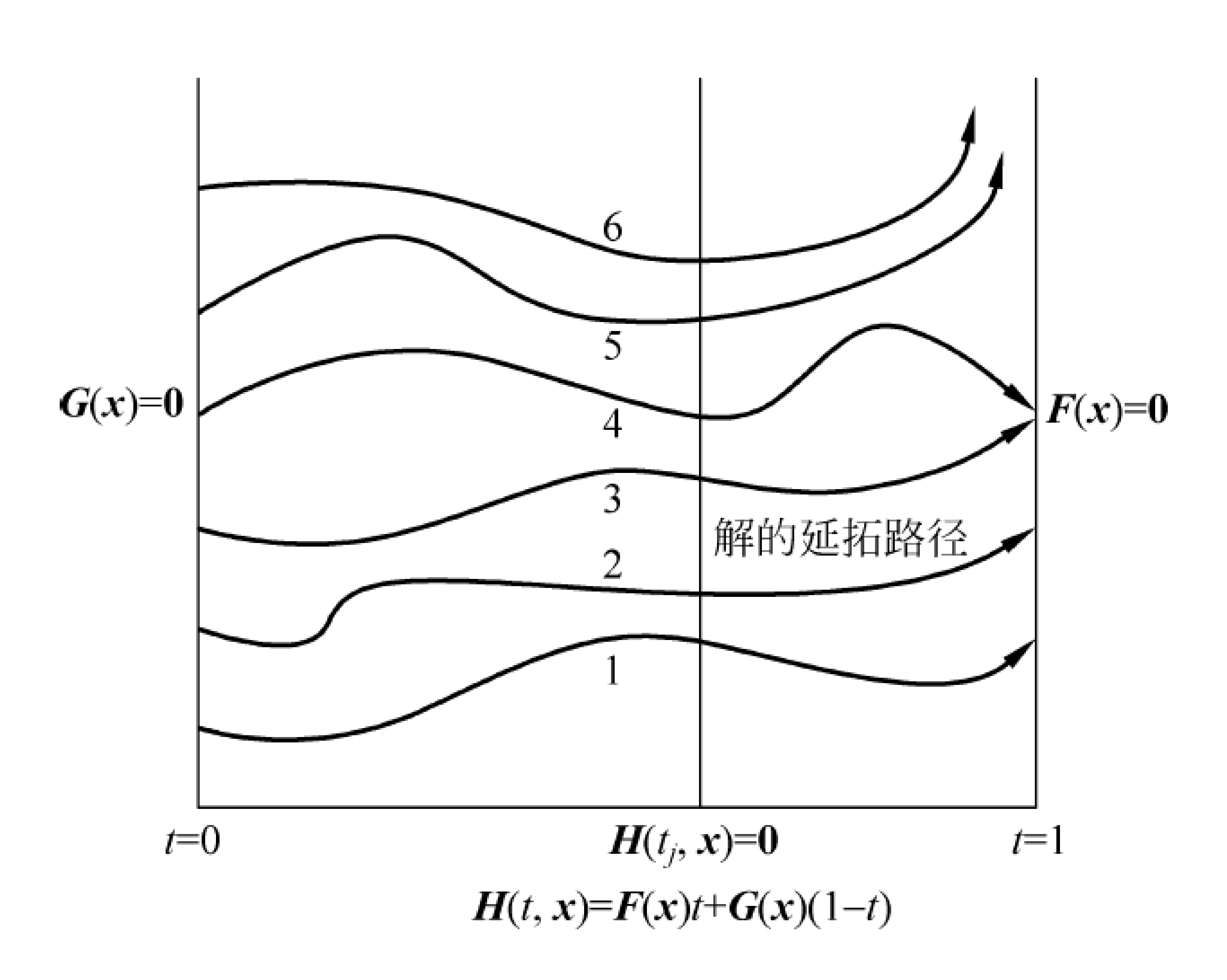


图 2-1　延拓过程示意图

$\boldsymbol{x}(t_{j-1})$是解 $\boldsymbol{x}(t)$在(t_{j-1}, t_j)中一个较好的近似值，可以使用牛顿法求解这个子问题的解。因为步长很小，而且只需要近似地求解中间过渡的每个子问题，所以，对于每个子问题，只需迭代 3 至 5 次即可得到满意的近似解。而当 $t=1$ 时，需要计算准确的解，此时增加迭代次数，直到计算结果满足精度要求为止。

延拓函数的构造方法有很多，常见的延拓函数有 D 型、F 型[9]，构造方法如下：

D 型：$\boldsymbol{H}(t, \boldsymbol{x})=t\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})+(1-t)\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^0)(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}^0)$

F 型：$\boldsymbol{H}(t, \boldsymbol{x})=\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})-(1-t)\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^0)$

虽然延拓法在大多数情况下对解决一些困难的非线性方程组很有效，但是有些时候仍然存在一些问题：

（1）如果选取的初值 $\boldsymbol{x}^0$ 远离方程组的解 $\boldsymbol{x}^*$，那么 $\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^0)$与 $\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^*)$差异较大，此时同伦曲线 $\boldsymbol{x}(t)$存在很大的弯曲，不能保证 $\boldsymbol{x}(t)$会逼近目标解 $\boldsymbol{x}^*$。因此初值的选择依然有一定的限制，为了确保延拓算法收敛到 $\boldsymbol{x}^*$，需要确保初值 $\boldsymbol{x}^0$ 属于 $\boldsymbol{x}^*$ 的某个吸引域 $D(\boldsymbol{x}^*)$。吸引域的大小与延拓函数的构造有关。

（2）当 t 接近 1 时，$\boldsymbol{x}(t)$将逼近目标解 $\boldsymbol{x}^*$。虽然 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})$与 $1-t$ 的数值都变得很小，但 $\boldsymbol{G}(\boldsymbol{x}^*)$的数值可能会很大，这使得求解 $\boldsymbol{H}(t, \boldsymbol{x})=\boldsymbol{0}$ 变得困难，即牛顿迭代可能很难收敛。为了克服这一困难，我们需要构造 $\boldsymbol{G}(\boldsymbol{x}^*)$数值尽可能小的函数。

综上所述，虽然同伦延拓法是求解非线性方程组最有效的方法之一，极大地扩展了初值的收敛范围，但是对于一些特殊情形也会失效。

2.2.4　多启动延拓法

如前所述，牛顿迭代 $\boldsymbol{x}_{j+1}=\boldsymbol{x}_j+\boldsymbol{V}(x_j)(j=1,2,\cdots)$ 在接近零点时具有 2 次收敛性，其中 $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{x})=-(\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}))^{-1}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})$ 是理想的方向场，但是当选取的初值不好时，它的第 1 次迭代就可能导致发散。另一方面，同伦延拓法具有较好的大范围收敛性，但它强烈地依赖于选择的初值，有些情况下，会使延拓曲线 $\boldsymbol{x}(t)$ 偏离理想的向量场 $\boldsymbol{V}(x)$，严重地弯曲，以致绕到了无解区，或遇到奇点，或收敛到别的解而使迭代计算失败。为克服这些缺点，同时充分利用这两种方法的优点，有学者[9]提出了多启动延拓法（MSEM），它总是沿着矢量场 $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{x})$ 方向迭代，并使整个连通的非奇异域 D_j 都成为吸引域。多启动延拓法具体如下：

构造多启动延拓函数

$$\boldsymbol{H}(t,\boldsymbol{x})=t\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})+(1-t)\boldsymbol{G}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')=\boldsymbol{0},\quad 0\leqslant t\leqslant 1$$

其中，$\boldsymbol{G}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')=\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}')(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')$ 或 $\boldsymbol{G}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')=\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})-\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}')$。

第 1 步　取 0 到 1 的 $k-1$ 个划分，记为 $t_{j0}=0<t_{j1}<\cdots<1(j=1,2,\cdots,k-1)$，但对每个第 j 次延拓只解决第 1 个子问题，即

$$P_{j1}:\boldsymbol{H}(t,\boldsymbol{x})=t\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})+(1-t)\boldsymbol{G}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')=\boldsymbol{0},$$
$$t=t_{j1},\quad \boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}(t_{j1}),\quad 1\leqslant j\leqslant k-1$$

当 $j=1$ 时，取初值 $\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{x}_0$，当 $1<j<k$ 时，取上次的结果为初值 $\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{x}(t_{j-1,1})$。

第 2 步　最后对第 k 次延拓，取一个完全的 0 到 1 的划分 Z_k：$t_{k0}=0<t_{k1}<t_{k2}<\cdots<t_{km}=1$，并取 $k-1$ 次延拓的结果为初值 $\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{x}(t_{k-1,1})$，逐一求解此延拓的 m 个子问题：

$$P_{ki}:\boldsymbol{H}(t,\boldsymbol{x})=t\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})+(1-t)\boldsymbol{G}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')=\boldsymbol{0},$$
$$t=t_{ki},\quad \boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}(t_{ki}),\quad i=1,2,\cdots,m$$

于是 $\boldsymbol{x}^*=\boldsymbol{x}(t_{km})$ 就是我们所希望的解。

可以看到，新算法的第 1 步能够提供一条从起点 $\boldsymbol{x}^0$ 通往目标解 $\boldsymbol{x}^*$ 的较好路径，使得到的解曲线 $\boldsymbol{x}(t)$ 基本上沿着从 $\boldsymbol{x}^0$ 发出的理想矢量场 $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{x})=-(\mathrm{D}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}))^{-1}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})$ 连续地前进，且初值的影响变得越来越小。当接近解 $\boldsymbol{x}^*$ 时，在第 2 步采用经典的延拓法或牛顿法来求解。对于计算量而言，第 1 步花了许多计算，但由于每次增加的步长很小，用牛顿迭代计算 3～5 次就可以得到满意的解，总工作量不一定增加。

为解决第 1 步，有两种简单的方式来选择它们的第一步长，具体如下。

(1) 增加型。对 $1\leqslant j\leqslant k-1$ 及适当大的 L，取第 1 个划分点为

$$t_{j1} = 1/(k + L - j), \quad 1 \leqslant j \leqslant k - 1$$

若认为 $E=(0,1)$是整个考虑的区间,用步长 $h_1=t_{11}$,求解第 1 个子问题 P_{11}后,剩下的长度为 $r_1=1-t_{11}=(k+L-1)$。对 $j=2$,它的实际步长仅仅是 $h_2=r_1\times t_{21}=1/(k+L-1)$,而剩下 $r_2=r_1-h_2=(k+L-3)/(k+L-1)$。于是最后一个子问题 $P_{k-1,1}$ 有相同的实际步长 $h_{k-1}=1/(k+L-1)$,余下区间的长度是 $r_{k-1}=(L-1)/(k+L-1)$。例如取 $k=41,L=10$,我们将有相同的实际步长 $h_j=1/50$,最后剩下的区间长为 $r_{k-1}=10/50=1/5$。只在这个小区间上最后完成第 2 步的延拓计算。

(2) 减小型。对 $1\leqslant j\leqslant k-1$ 取第 1 个划分点为

$$t_{j1} = c/k = h_0, \quad c > 0$$

解第 1 个 P_{11}后,剩下 $r_1=1-c/k$。一般地,对第 j 个子问题 P_{j1},我们将有实际步长 $h_j=r_{j-1}\times h_0$,并剩下 $r_j=(1-h_0)^j$。最后对 $j=k-1$,剩下长度为 $r_{k-1}=(1-c/k)^{k-1}\approx \mathrm{e}^{-c}=\gamma(c)$。例如,对 $c=3$、4、5、6,剩下长度为 $\gamma(c)\approx 0.05$、0.018、0.0067、0.0025,已很小很小,最后在第 2 步容易用延拓法或牛顿法解决。

上述两种选择,在解各种问题时有不同的效果。若初值接近某个奇点,前若干步应是小步长,不得不采用(增加型)划分 1。在两种情形,当改变参数 L、k(或 c)、局部步长,及在第 j 个问题 P_j 中增加延拓步数,都能适当改变延拓曲线的路径。

多启动延拓法的第 1 步,实质上是求解一个特殊的 Davidenko 方程:

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{V}(\boldsymbol{x}(t)), \quad \boldsymbol{x}(0) = \boldsymbol{x}^0$$

应当指出,多启动延拓法用于计算非线性问题的多解是有效的。在有些情形,若经典的 D 型与 F 型延拓法失败了,用多启动延拓法有时能收敛到所希望的解。原因是多启动延拓法可能改变了解曲线 $\boldsymbol{x}(t)$的路径,致使它避开了某些奇点,或者绕开了同伦延拓法无解的地方。

2.2.5 单纯形算法和长方体算法

前面介绍的所有方法都假设已知一个较好的初值,然后迭代计算非线性方程组的解,并没有涉及如何来选取较好的初值。在实际应用中,如何搜索与计算非线性方程组的实根(特别是求所有实根),是一个很困难的问题。本节首先介绍如何求解方程组一个根的单纯形法,然后介绍求所有根的长方体法。

2.2.5.1 单纯形算法

为了搜索非线性方程组的一个较好的初值,Scarf[15] 在 1967 年提出了单纯

形算法，用此方法一般可以找到一个解，文献[12,16]对此做了较详细的介绍与评述。

由 $n+1$ 个节点构成的 n 维多面体称为 n 维单纯形，如一维的线段，二维的三角形，三维的四面体等，它是 n 维空间中最简单的几何图形。单纯形法的基本思想是：在一个 n 维有界域 Ω 内，如多维长方体区域 $[a,b]^n$ 中，寻求方程组 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{0}$ 的根 x^*，先将 Ω 划分为有限个小的单纯形 $e\in J^h$，如果找到了一个 e，在它的 $n+1$ 个顶点上，每个分量值 $F_j(\boldsymbol{z})(j=1,2,\cdots,n)$ 都至少改变了 1 次符号，则在此 e 上可能存在一个点 $\boldsymbol{x}^*$，使得所有的 $F_j(\boldsymbol{x}^*)=0$。于是在 e 中此根可用某种迭代法求得，因此关键的问题是如何找到这种单纯形。为此，在每个节点 $\boldsymbol{z}$ 上，定义唯一的标号 $l(\boldsymbol{z})$ 如下：

当 $i=1,2,\cdots,n$ 时，如果对 i 有 $F_i(\boldsymbol{z})>0$，且对所有 $j<i$ 还有 $F_j(\boldsymbol{z})\leqslant 0$（对 $i=1$ 无此要求），那么规定 $l(\boldsymbol{z})=i$；如果对所有 $j=1,2,\cdots,n$ 都有 $F_j(\boldsymbol{z})\leqslant 0$，那么规定 $l(\boldsymbol{z})=0$。

若 e 的 $n+1$ 个顶点上有完全的标号 $\{0,1,2,\cdots,n\}$，则称为全标号单纯形。如果具有标号为 $\{0,1,2,\cdots,n-1\}$，则称为几乎全标号单纯形。全标号单纯形是我们要找的单纯形。因为在全标号单纯形上，每个分量 $F_i(\boldsymbol{x})$ 都变号 1 次，其中可能有 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})$ 的零点。

单纯形法中包含着一个搜索算法，具体如下：搜索从区域的边界（它是 $n-1$ 维域）开始，首先在边界上找到一个 $n-1$ 维的全标号单纯形，它的侧面连接着许多其他的单纯形（在 Ω 内），从中寻找 n 维全标号单纯形或几乎全标号单纯形，依此类推，直到找到一个 n 维全标号单纯形为止。

单纯形法很优美，是拓扑学与计算数学的结合，并且首次对不动点定理给出了一个构造性的证明。但是在具体的实施中还有一定困难：

（1）一般只给出了一个根，无法求解所有的根。

（2）计算工作量很大，当 n 较大时，即使在 $n-1$ 维边界上搜索 $n-1$ 维全标号单纯形的工作量也很大。

（3）划分一个 n 维立方体为许多单纯形不容易，也不直观。单纯形看似简单，但将一个区域划分为许多单纯形却很复杂（例如将 1 个三维立方体划分为 6 个四面体就比较困难），其单元与节点的编号就非常复杂，而要找到这种全标号单纯形的程序就更加复杂。由于这些原因，单纯形法并未普遍应用。文献[16]第 120 页写道："由于该算法程序实现比较困难，目前还处于实际应用人员的视野之外。"

2.2.5.2 长方体算法

单纯形法虽然很难应用，但是它却为如何判断在一个小单元中是否存在一

个根提供了启发。有学者[9]汲取其中有益的思想，提出了长方体算法（或立方体，多方体算法）。长方体算法简单实用，当未知数不太多时，能搜索所有的解。

设 Ω 是一个 n 维长方体，每个方向用 $m+1$ 个节点，将它划分为 m^n 个 n 维长方体单元 e，共有 $(m+1)^n$ 个节点。整个计算通过逐层单元循环计算来完成。

长方体算法由以下 3 部分组成：

（1）判断单元中是否有根。对每个节点 $\boldsymbol{z}$ 及每个分量 $F_i(\boldsymbol{z})$，规定一个指标 $d(z,i)$ 如下：

若 $F_i(\boldsymbol{z})>0$，定义 $d(\boldsymbol{z},i)=1$；

若 $F_i(\boldsymbol{z})<0$，定义 $d(\boldsymbol{z},i)=0$；

若 $F_i(\boldsymbol{z})=0$，定义 $d(\boldsymbol{z},i)=0.5$。

长方体单元 e 的 2^n 个顶点集合记为 $T(e)$。对每个分量 $F_i(\boldsymbol{z})$，记所有顶点 $\boldsymbol{z}\in T(e)$ 上的指标 $d(\boldsymbol{z},i)$ 之和为 $g(i)=\sum_{z\in T(e)} d(\boldsymbol{z},i)$。

若满足 $0<g(i)<2^n$，则记 $dd(i)=1$，即 $F_i(\boldsymbol{x})$ 在这些顶点上至少变号 1 次，否则记 $dd(i)=0$，分量 $F_i(\boldsymbol{z})$ 没有变号。若在单元 e 上，所有节点的和 $\sum_{i=1}^{2^n} dd(i)=2^n$，即每个分量都至少变号 1 次，则在此单元 e 中可能有 1 个根 $\boldsymbol{x}^*$。通过这个过程，找到可能有根的单元。

（2）在单元 e 中求根。一旦找到了含根的单元 e，即转入在此单元内求根的过程。我们取此单元的中心 $\boldsymbol{y}$ 作为初始点（当然，一个单元中有时可能有很多根，为了防止漏掉根，也可取更多的点作初始点，由于这些单元的数量相对较少，计算工作量并不大），用牛顿法迭代（最好用延拓法或多启动延拓法迭代，因为它们的数值逼近比较稳定），得到近似根 $\boldsymbol{y}_j(j=0,1,2,\cdots)$，直到满足精度要求。

（3）逻辑判断。为了计算和识别这个根，还要完成某些逻辑判断。例如，由于在 e 中计算的根很可能落到其他单元，一个根也可能被计算多次，因此要比较 $\boldsymbol{y}^*$ 与前面已计算的根，如果 $\boldsymbol{y}^*$ 与已有的所有根不同，那么记录 $\boldsymbol{y}^*$ 是一个新的根。重复以上过程，直到最后得到所有不同的实根为止。

长方体搜索法在理论上没有单纯形法完美，在单纯形法中 n 个方程用 $n+1$ 个点上的符号就可判断是否有根，而长方体法需要计算所有 2^n 个顶点才能确定。长方体法的优点是：划分采用 n 维长方体，结构简单直观，编程也简单，而且一次计算能得到所有的不同实根。缺点是计算量很大，需要对所有节点进行全面搜索。

2.2.6　郭涛算法

不同于使用长方体法的全面搜索，我们也可以使用优化算法来搜索寻找方

程组的根。本节介绍郭涛算法，文献报道，该方法可用于寻找到方程组所有的根。

郭涛算法与遗传算法相关，首先对遗传算法进行简介。遗传算法(genetic algorithms，GA)是由美国 Michigan 大学的 John Holland 教授提出的，是建立在自然选择和群体遗传学机理基础上的随机迭代和进化、具有广泛适用性的搜索方法，具有很强的全局优化搜索能力。它模拟了自然选择和自然遗传过程中发生的繁殖、交配和变异现象，根据适者生存、优胜劣汰的自然法则，利用遗传算子(选择、交叉和变异)逐代产生优选个体(即候选解)，最终搜索到较优的个体。

郭涛算法是基于遗传算法思想提出的一类基于子空间搜索和群体爬山法相结合的群体随机搜索算法，也称为多父体杂交算法。对于优化问题，从理论上说，可以一次求得多个最优解。利用该特性，构造与非线性方程组等价的优化问题，也可以一次求解多个方程组的解。郭涛算法简介如下[17]。

考虑求解如下带约束的函数优化问题：

$$Z = \min_{\boldsymbol{X} \in D} f(\boldsymbol{X})$$

使其满足不等式 $g_i(\boldsymbol{X}) \leqslant 0, i=1,2,\cdots$，其中 $\boldsymbol{X}=(x_1,x_2,\cdots,x_n)^{\mathrm{T}} \in \mathbf{R}^n$，$D=\{\boldsymbol{X} | I_i \leqslant x_i \leqslant U_i, i=1,2,\cdots,n\}$，$f(\boldsymbol{X})$为目标函数。记 D 中的 m 个点为 $\boldsymbol{X}'_j=(x_{j1},x_{j2},\cdots,x_{jn})^{\mathrm{T}}, j=1,2,\cdots,m$。记它们所张成的子空间为

$$V = \left\{ \boldsymbol{X} \in D \mid \boldsymbol{X} = \sum_{i=1}^{m} a_i \boldsymbol{X}'_i \right\}$$

其中，a_i 满足条件 $\sum_{i=1}^{m} a_i = 1$，$-0.5 \leqslant a_i \leqslant 1.5$。

记 $h_i(\boldsymbol{X}) = \begin{cases} 0, & g_i(\boldsymbol{X}) \leqslant 0 \\ g_i(\boldsymbol{X}), & g_i(\boldsymbol{X}) > 0 \end{cases}$ 和 $H(\boldsymbol{X}) = \sum_{i=1}^{q} h_i(\boldsymbol{X})$。

定义逻辑函数

$$\text{better}(\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2) = \begin{cases} H(\boldsymbol{X}_1) \leqslant H(\boldsymbol{X}_2) & \text{TRUE} \\ H(\boldsymbol{X}_1) > H(\boldsymbol{X}_2) & \text{FALSE} \\ (H(\boldsymbol{X}_1) = H(\boldsymbol{X}_2)) \wedge (f(\boldsymbol{X}_1) \leqslant f(\boldsymbol{X}_2)) & \text{TRUE} \\ (H(\boldsymbol{X}_1) = H(\boldsymbol{X}_2)) \wedge (f(\boldsymbol{X}_1) > f(\boldsymbol{X}_2)) & \text{FALSE} \end{cases}$$

来表示 $\boldsymbol{X}_1$ 优于 $\boldsymbol{X}_2$。

郭涛算法如下：

```
初始化 P = {X_1, X_2, …, X_N}; X_i ∈ D
t = 0;
X_best = arg better(X_i, X), ∀ X ∈ P;
```

```
X_worst = arg better(X, X_i), ∀ X∈P;
while(better(X_worst, X_best) = = FALSE){
  从 P 中随机选取 m 个点 X'_1, X'_2, …, X'_m;
  从 V 中随机选取点 X';
  if(better(X', X_worst) = = TRUE){X_worst = X'};
  t = t + 1;
  X_best = arg better(X_i, X), ∀ X∈P;
  X_worst = arg better(X, X_i), ∀ X∈P;
}
输出 t,P;
end
```

其中 N 为群体 P 的大小，m 为子空间的维数(如果 m 个向量线性无关)，t 为迭代次数，$\boldsymbol{X}_{\text{best}}=\arg\ \text{better}(\boldsymbol{X}_i,\boldsymbol{X})$，$\forall\boldsymbol{X}\in P$，表示把 $\boldsymbol{X}_i(i=1,2,\cdots,N)$ 中最好的那些变量(个体)之一记作 $\boldsymbol{X}_{\text{best}}$。

对于郭涛算法，以下几点需要进一步说明：

(1) 初始化是随机从解空间 D 中选取的 N 个点(个体)形成的初始群体 P。

(2) N 的选取可根据问题的维数 n 与 $f(\boldsymbol{X})$ 场景的复杂性而定，当 n 较大且场景复杂时，N 的取值较大，反之，则可以适当减小。一般取 $20\leqslant N\leqslant 150$。

(3) m 的选取，根据经验取 $m=7$、8、9 或 10 比较合适。

对郭涛算法进一步的分析如下：

(1) 算法采用了演化计算中的群体搜索策略，保证了搜索空间的全局性。

(2) 算法采用随机子空间中的随机搜索(多父体重组)策略，特别是子空间中随机搜索的非凸性，即

$$\boldsymbol{X}'=\sum_{i=1}^{m}a_i\boldsymbol{X}'_i,\quad \sum_{i=1}^{m}a_i=1,\quad -0.5\leqslant a_i\leqslant 1.5$$

使算法搜索的子空间可覆盖多父体的凸组合空间，保证了随机搜索的遍历性，即解空间中不存在算法搜索不到的死角。

(3) 算法采用了优胜劣汰策略，每次只把群体中适应性最差(目标函数值最大)的个体淘汰出局，淘汰压力最小，既保证了群体的多样性，也保证了适应性最好(目标函数值最小)的个体可以长期存活。这种群体爬山策略，保证了整个群体最后集体达到最深的谷底。当最优解不唯一时，该算法可能一次同时找到多个最优解。

根据算法的上述 3 条基本特性，如果把迭代次数 t 当作群体 P 的生存代，则 $\{P(t)\}_0^\infty$ 构成一个马尔可夫链。使用有关演化算法的收敛性分析方法[18]进行研究，可以得知郭涛算法能够确保计算过程的收敛性。

综上所述，从理论上来说，对于由非线性方程组转化而来的等价的优化问

题，使用郭涛算法，可以同时找到多个方程解。

2.2.7 扩展的同伦延拓法

在实践中，有时需要求解一系列变化参数下的非线性方程组的解。针对这个问题，我们提出了一种基于同伦延拓法的非线性问题求解方法，称为扩展的同伦延拓法。用该方法可以方便地求出参数连续变化过程中方程组的解的变化情况。

问题可以描述为：对于带参数的非线性方程组 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda)=\boldsymbol{0}$，当已知 $\lambda=\lambda_0$ 时方程组的解 $\boldsymbol{x}_0$，如何求取不同 λ 数值下的解 $\boldsymbol{x}$，其中是 λ 具有物理意义的参数，而且连续变化，定义域为 $[\lambda_l,\lambda_u]$。

参照同伦延拓法的思想，我们可以将 λ 划分为多个小段，设 $\boldsymbol{x}_i$ 是当 $\lambda=\lambda_i$ 时方程组 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda_i)=\boldsymbol{0}$ 的解，其中 $\lambda_l\leqslant\lambda_i\leqslant\lambda_u$。那么，问题进一步转化为，已知 $\boldsymbol{x}_i$、λ_i 的情况下，如何确定 λ_{i+1} 并且求解 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda_{i+1})=\boldsymbol{0}$ 的解，其中 $\lambda_l\leqslant\lambda_{i+1}\leqslant\lambda_u$。即已知默认步长 $\Delta\lambda$，最优迭代次数 $N_{\rm opt}$（最优迭代次数是由结果的精度和迭代算法确定的，它是一个统计结果）、参数下限 λ_l、参数上限 λ_u。λ_i 是第 i 步的参数值，η_i 是第 i 步的步长伸缩因子，$\boldsymbol{x}_i$ 是当 $\lambda=\lambda_i$ 时方程组 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda_i)=\boldsymbol{0}$ 的解。算法中有三个关键步骤：步长选取，预估初值，迭代求解精确值。

由于非线性问题的特殊性，在求解过程中可能存在奇异点，此时方程组 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda_i)=0$ 的雅可比矩阵 $\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{x}}$ 奇异，预估及校正算法需要特别处理。为此，在计算过程中，需要不断判断矩阵 $\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{x}}$ 是否奇异。

计算过程描述如下：

计算 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda_i)=\boldsymbol{0}$ 的雅可比矩阵 $\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{x}}$ 在点 $(\boldsymbol{x}_i,\lambda_i)$ 的矩阵是否奇异。如果矩阵非奇异，即 $\det(\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{x}})\neq0$，那么按照下列过程计算。

（1）使用 λ_i、η_i、$\Delta\lambda$ 确定 λ_{i+1}，即 $\lambda_{i+1}=\lambda_i+\eta_i\cdot\Delta\lambda$。

（2）使用 $\boldsymbol{x}_i$、$\boldsymbol{x}_{i-1}$、λ_i、λ_{i+1} 预估 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda_{i+1})=\boldsymbol{0}$ 的初值 $\tilde{\boldsymbol{x}}_{i+1}$，即 $\tilde{\boldsymbol{x}}_{i+1}=\boldsymbol{x}_i+(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_{i-1})\dfrac{\lambda_{i+1}-\lambda_i}{\lambda_i-\lambda_{i-1}}$。

（3）使用 $\tilde{\boldsymbol{x}}_{i+1}$ 作为初值迭代求解 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda_{i+1})=\boldsymbol{0}$ 的解 $\boldsymbol{x}_{i+1}$。记录迭代收敛的次数 $N_{\rm p}$，计算步长伸缩因子，即 $\eta_{i+1}=\dfrac{N_{\rm opt}}{N_{\rm p}}$。

重复以上步骤直到计算出 $\lambda=\lambda_u$ 时 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda)=\boldsymbol{0}$ 的解 $\boldsymbol{x}_u$。计算过程的示意图如图 2-2 所示。

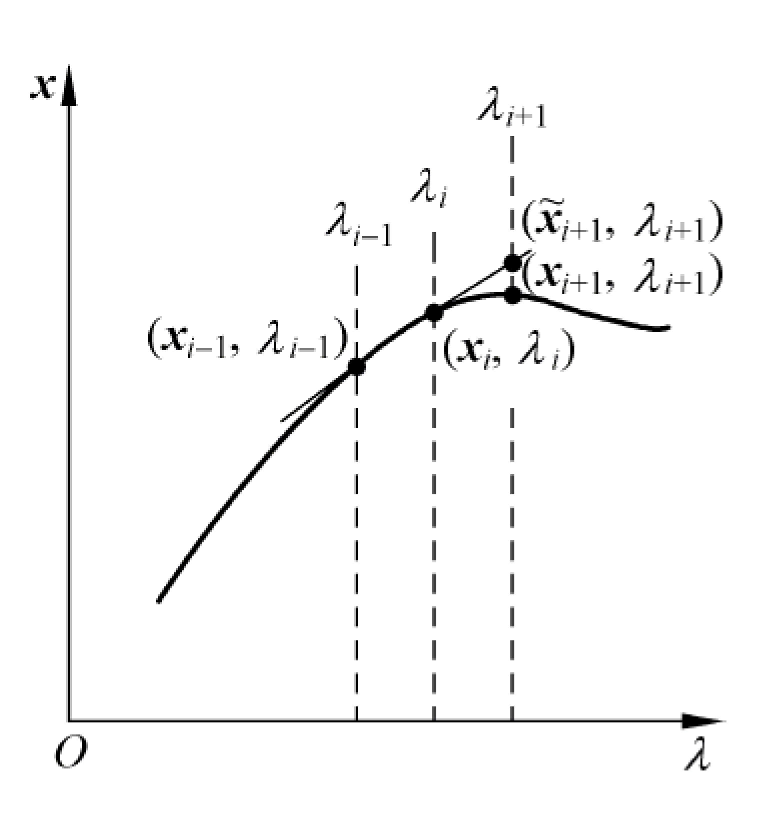


图 2-2　计算过程示意图

如果矩阵奇异，即 $\det(\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{x}})=0$（数值计算中，当

$\det(\boldsymbol{F}_x) \leqslant \varepsilon$ 时，认为矩阵奇异)，那么按照下列过程计算。具体过程描述如下：

(1) 确定 λ_{i+1}，这里取 $\lambda_{i+1}=\lambda_{i-1}$。

(2) 使用 $\boldsymbol{x}_i$、$\boldsymbol{x}_{i-1}$ 预估 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda_{i+1})=\boldsymbol{0}$ 的初值 $\tilde{\boldsymbol{x}}_{i+1}$，即 $\tilde{\boldsymbol{x}}_{i+1}=2\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_{i-1}$。

(3) 使用 $\tilde{\boldsymbol{x}}_{i+1}$ 作为初值迭代求解 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda_{i+1})=\boldsymbol{0}$ 的解 $\boldsymbol{x}_{i+1}$。记录迭代收敛的次数 N_p，计算步长伸缩因子，即 $\eta_{i+1}=\dfrac{N_{opt}}{N_p}$。

(4) 将默认步长改为 $\Delta\lambda$ 的相反数。转入正常点的计算过程。

奇异点附近的处理过程如图 2-3 所示。

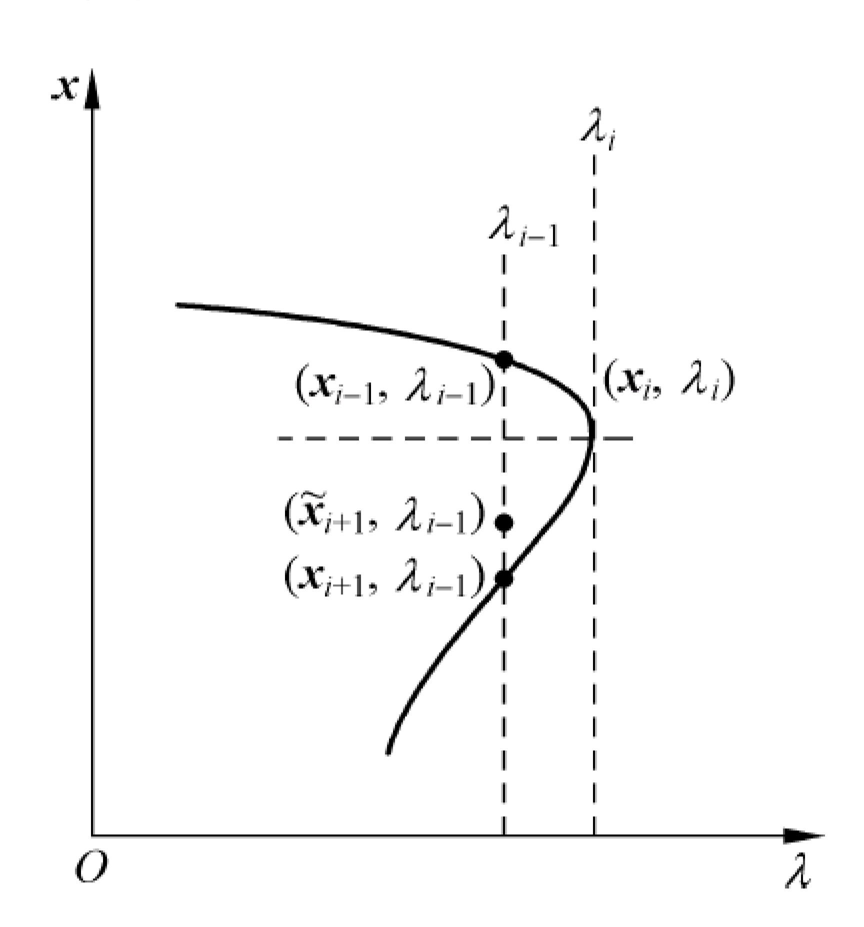


图 2-3　奇异点附近的处理方法示意图

由图 2-3 可知，预估过程是求出 $(\boldsymbol{x}_{i-1},\lambda_{i-1})$ 关于奇异点 $(\boldsymbol{x}_i,\lambda_i)$ 在该点切线的法线的对称点 $(\tilde{\boldsymbol{x}}_{i+1},\lambda_{i-1})$ 的近似值作为初值，在校正过程中迭代收敛到方程的解 $(\boldsymbol{x}_{i+1},\lambda_{i-1})$。

在扩展的同伦延拓算法中，每步的计算用到了前一步的计算结果以及迭代次数，算法提高了计算的有效性。该方法与同伦延拓法相比，计算中的每一步的结果都是受关注的，而同伦延拓法只有 $t=1$ 时的数值是受关注的。此外，扩展的同伦延拓法也可用于求非线性方程组的解，即将待求解的非线性方程组 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})=\boldsymbol{0}$，看作带参数非线性方程组 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda)=\boldsymbol{0}$ 中当 $\lambda=\lambda_0$ 时的特殊情况。

2.2.8　算法小结

这里我们介绍了求解非线性方程组的多种方法。首先，介绍了求解线性方程组的方法——高斯消元法和共轭梯度法，这是非线性方程组的求解基础。之后，介绍了最常用的非线性方程组求解方法——牛顿法及其变体。为了解决牛

顿法由于初值选择不好而导致无法收敛的问题，介绍了具有较大范围收敛性的同伦延拓法；为了改进同伦延拓法强烈依赖于初值的不足，介绍了多启动的同伦延拓法，使用多条延拓曲线来绕过无解区或者奇异点区域。随后，介绍了两种搜索算法——长方体法和郭涛算法，前者通过不断搜索构造的高维长方体来求解方程组的解，后者通过类似遗传算法的优化算法来寻找方程组的解。最后，为了求解带参数的非线性方程组的解，介绍了扩展的同伦延拓法，用于求解参数连续变化时方程组的解。

以下通过两个例子来说明化工过程中的多稳态现象。

2.3 案例一　全混釜串联反应过程

2.3.1 反应过程简介

连续搅拌全混釜是化工过程中的典型反应器，本节以全混釜中的串联反应过程为例，详细研究系统稳态解随操作参数变化而改变的情况。

该反应过程的研究体系如图 2-4 所示，反应物 A 转化为产物 B，产物 B 进一步反应生成副产物 C，该过程是在全混釜[19~23]的放热反应，反应式如下：

$$A \rightarrow B \rightarrow C$$

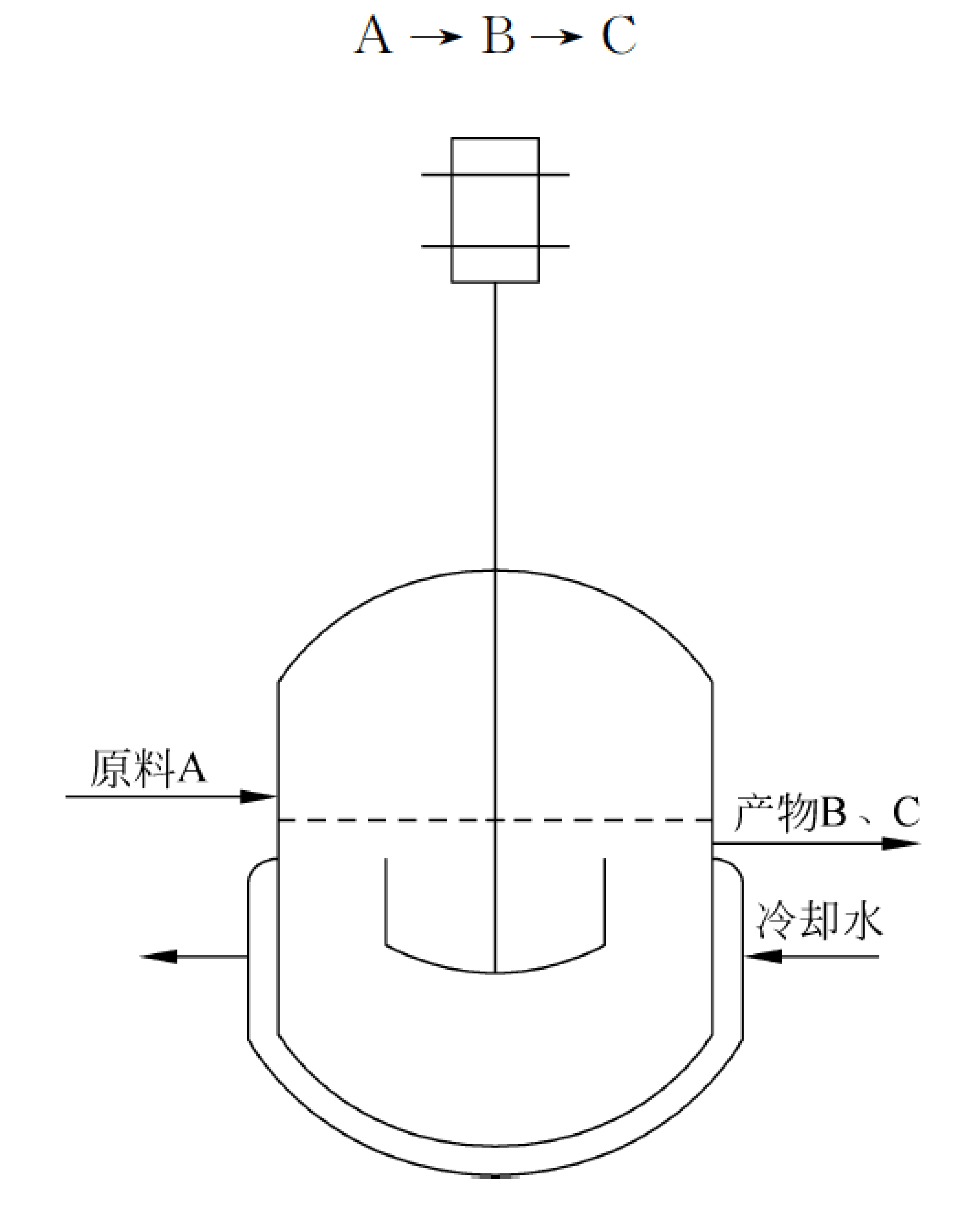


图 2-4　全混釜反应器示意图

2.3.2　反应过程数学模型

物料平衡和能量平衡方程[22,23]如下：

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} &= \frac{Q}{V}(C_{\mathrm{Af}}-C_{\mathrm{A}})-k_1(T)C_{\mathrm{A}}\\
\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t} &= \frac{Q}{V}(C_{\mathrm{Bf}}-C_{\mathrm{B}})-k_2(T)C_{\mathrm{B}}+k_1(T)C_{\mathrm{A}}\\
\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} &= \frac{Q}{V}(T_{\mathrm{f}}-T)+k_1(T)C_{\mathrm{A}}\frac{(-\Delta H_{\mathrm{A}})}{\rho C_p}\\
&\quad +k_2(T)C_{\mathrm{B}}\frac{(-\Delta H_B)}{\rho C_p}-\frac{UA}{\rho C_p V}(T-T_{\mathrm{c}})\\
\frac{\mathrm{d}T_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}t} &= \frac{Q_{\mathrm{c}}}{V_{\mathrm{c}}}(T_{\mathrm{cf}}-T_{\mathrm{c}})+\frac{UA}{\rho C_{p\mathrm{c}}V_{\mathrm{c}}}(T-T_{\mathrm{c}})
\end{aligned}\right\}\tag{2-1}$$

式(2)中变量描述如下：C_{A}、C_{B} 为反应器中 A、B 的浓度；C_{Af}、C_{Bf}是进料中 A、B 的浓度；Q 为进料流量；V 为反应器体积；$k_1(T)$、$k_2(T)$是随温度变化的化学反应系数；T 为反应器温度；T_{f} 为反应器出口温度；ΔH_{A}、ΔH_{B} 为反应热；C_p 为反应器内液体的定压热容；ρ 为密度；U 为传热系数；A 为换热面积；T_{c} 为冷却夹套的温度，Q_{c} 为冷却介质的流量；V_{c} 为冷却夹套的体积；T_{cf}为冷却夹套出口温度；$C_{p\mathrm{c}}$为冷却介质的定压热容。

将变量无因次化，得到如下的反应方程：

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}\tau} &= q(x_{1f}-x_1)-x_1\zeta_1(x_3)\phi\\
\frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}\tau} &= q(x_{2f}-x_2)+x_1\zeta_1(x_3)\phi-x_2\phi\zeta_2(x_3)S\\
\frac{\mathrm{d}x_3}{\mathrm{d}\tau} &= q(x_{3f}-x_3)+\beta\phi[x_1\zeta_1(x_3)+\alpha x_2\zeta_2(x_3)S]\\
&\quad +\delta(x_4-x_3)\\
\frac{\mathrm{d}x_4}{\mathrm{d}\tau} &= \delta_1[q_{\mathrm{c}}(x_{4f}-x_4)+\delta\delta_2(x_4-x_3)]
\end{aligned}\right\}\tag{2-2}$$

无因次参数如下：

$$\left.\begin{aligned}
&x_1=\frac{C_{\rm A}}{C_{\rm Af0}}, && x_2=\frac{C_{\rm B}}{C_{\rm Af0}}\\
&x_3=\frac{T-T_{\rm f0}}{T_{\rm f0}}\gamma, && x_4=\frac{T_{\rm c}-T_{\rm f0}}{T_{\rm f0}}\gamma\\
&x_{1\rm f}=\frac{C_{\rm Af}}{C_{\rm Af0}}=1, && x_{2\rm f}=\frac{C_{\rm Bf}}{C_{\rm Af0}}=0\\
&x_{3\rm f}=\frac{T_{\rm f}-T_{\rm f0}}{T_{\rm f0}}\gamma=0, && x_{4\rm f}=\frac{T_{\rm cf}-T_{\rm f0}}{T_{\rm f0}}\gamma=-1\\
&\zeta_1(x_3)=\mathrm{e}^{\frac{x_3}{1+\frac{x_3}{\gamma}}}, && \zeta_2(x_3)=\mathrm{e}^{\frac{\psi x_3}{1+\frac{x_3}{\gamma}}}\\
&\tau=\frac{Q_0}{V}t, && q=\frac{Q}{Q_0}\\
&q_{\rm c}=\frac{Q_{\rm c}}{Q_0}, && \delta=\frac{UA}{\rho C_pQ_0}=0.78\\
&\delta_1=\frac{V}{V_{\rm c}}=10, && \delta_2=\frac{\rho C_p}{\rho_{\rm c}C_{p\rm c}}=0.952\\
&S=\frac{k_2(T_{\rm f0})}{k_1(T_{\rm f0})}=1.015, && \phi=\frac{V}{Q_0}k_1(T_{\rm f0})=0.06\\
&\beta=\frac{-\Delta H_{\rm A}C_{\rm Af0}\gamma}{\rho C_pT_{\rm f0}}=8, && \alpha=\frac{-\Delta H_{\rm B}}{-\Delta H_{\rm A}}=0.19\\
&\gamma=\frac{E_1}{RT_{\rm f0}}=27.85, && \psi=\frac{E_2}{E_1}=0.32
\end{aligned}\right\}\tag{2-3}$$

式(2-3)中增加的变量描述如下：$C_{\rm Af0}$ 为参照浓度；$T_{\rm f0}$ 为参照温度；Q_0 为参照流量；E_1、E_2 是反应 A→B→C 的两个活化能。

微分方程式(2-2)变化率为 0 的非线性方程组如式(2-4)所示：

$$\left.\begin{aligned}
0&=q(x_{1f}-x_1)-x_1\zeta_1(x_3)\phi\\
0&=q(x_{2f}-x_2)+x_1\zeta_1(x_3)\phi-x_2\phi\zeta_2(x_3)S\\
0&=q(x_{3f}-x_3)\\
&\quad+\beta\phi[x_1\zeta_1(x_3)+\alpha x_2\zeta_2(x_3)S]+\delta(x_4-x_3)\\
0&=\delta_1[q_{\rm c}(x_{4f}-x_4)+\delta\delta_2(x_4-x_3)]
\end{aligned}\right\}\tag{2-4}$$

方程组中 x_1、x_2、x_3、x_4、q、$q_{\rm c}$ 为未知数，其他是常数。

在式(2-4)中，当 q、$q_{\rm c}$ 的数值确定后，方程组成为含有 4 个未知数的方程组。求解方程组，可以得到反应器的多稳态信息。

2.3.3 单参数变化时的多稳态解现象

固定参数 q、$q_{\rm c}$ 求解方程组，当 $q_{\rm c}=0.3$ 时，q 的数值逐渐增大，求相应的稳

态解。这里使用两种方法计算，首先用一般的方法求解，再用扩展的同伦延拓法求解。

1．用常规方法求解

在各增大过程中，用常规求解非线性方程组的方法对于每一个确定的 q 求出所有的解。表 2-1 列出了系统的稳态解。

表 2-1　当 q_c＝0.3 时不同 q 值下方程组的解

q	x_1	x_2	x_3	x_4
1.0	0.0001	0.2742	20.4363	34.9674
2.0	0.0085	0.6938	11.7572	20.405
3.0	0.9674	0.0318	0.5321	1.5706
3.0	0.6298	0.3493	3.8476	7.1337
3.0	0.0321	0.7992	9.9248	17.3304
4.0	0.9794	0.0203	0.3430	1.2533
4.0	0.4642	0.5049	5.1455	9.3113
4.0	0.0735	0.8190	8.8820	15.5808
5.0	0.9848	0.0150	0.2547	1.1052
5.0	0.2722	0.6810	6.7083	11.9336
5.0	0.1745	0.7626	7.6099	13.4464
6.0	0.9879	0.0120	0.2029	1.0183
7.0	0.9900	0.0099	0.1687	0.9609

由表 2-1 可知，在 q_c＝0.3 时，随着 q 的变化方程组的解的数值变化的同时解的个数也发生了变化。例如，当 q 等于 3.0、4.0、5.0 时方程组有三组不同的解，而 q 等于 1.0、2.0、6.0、7.0 时只得到一组解。

同样，以 0.1 作为 q 的步长求出在不同 q 值下 x_1、x_2、x_3、x_4 的数值，绘制 q_c＝0.3 时 x_2 随 q 变化的曲线。

图 2-5 显示了当 q 从 1 到 8 变化过程中方程组的解 x_2 的数值变化过程。图 2-5 也显示了求解含有参数的方程组的一般方法，首先固定参数为某一确定值，当 q_c＝0.3 时，只有一个参数 q。求解 q＝1 时的非线性方程组，得到一个解。同样，当 q＝2 时，也得到一个解。当 q＝3，q＝4，q＝5 时可以得到 3 个解。当 q＝6，q＝7，q＝8 时也只得到一个解。将 q 以步长为 0.1 从 0 增大到 8 的过程中所有方程组的解绘制在曲线上得到图 2-5 所示的解曲线。

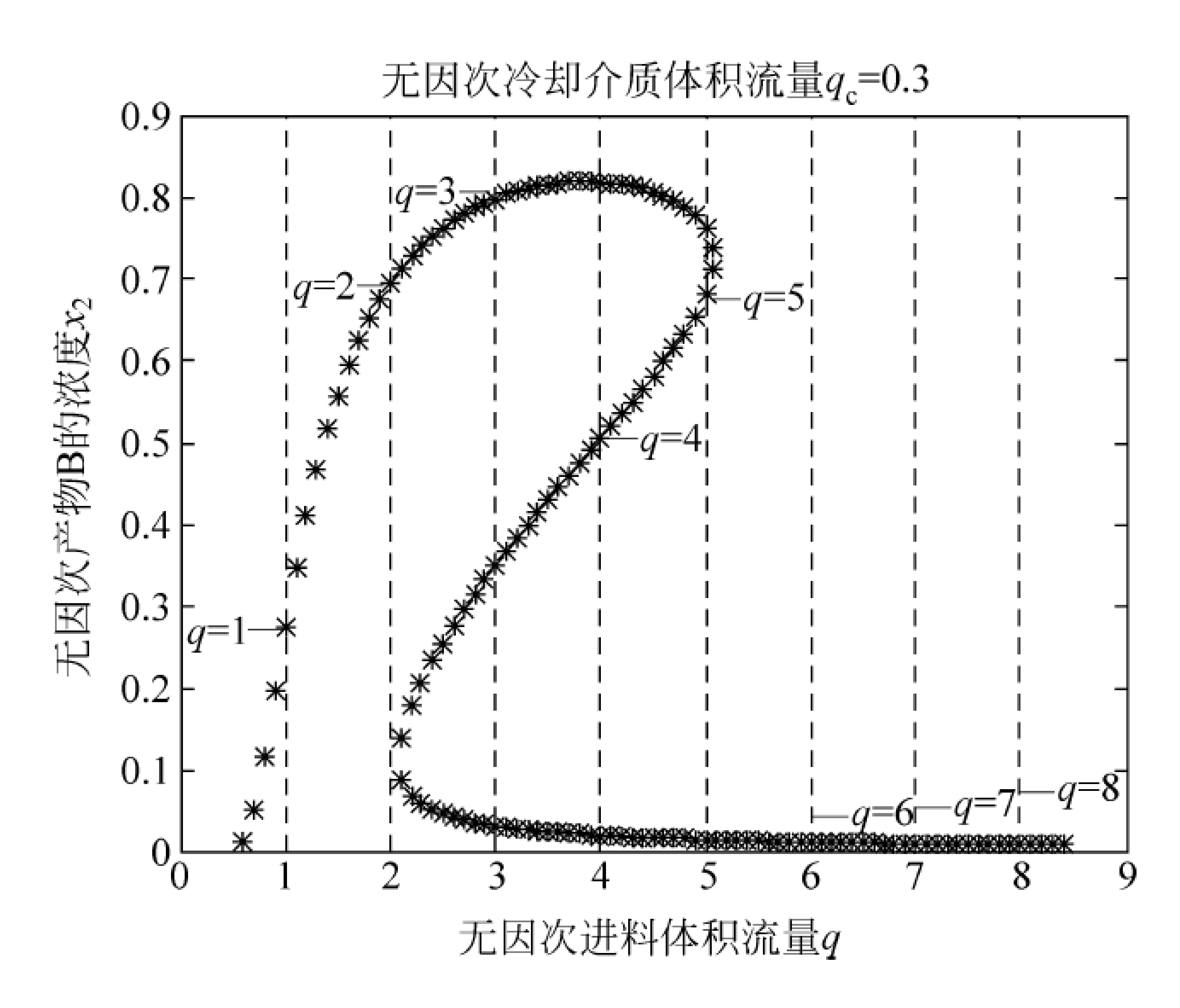


图 2-5　非线性方程组的解

2. 使用扩展的同伦延拓法求解

如果使用扩展的同伦延拓法求解这个带参数的非线性问题，那么固定 q_c 的取值，将 q 看作变化过程的参数，计算得到的曲线如图 2-6 所示。

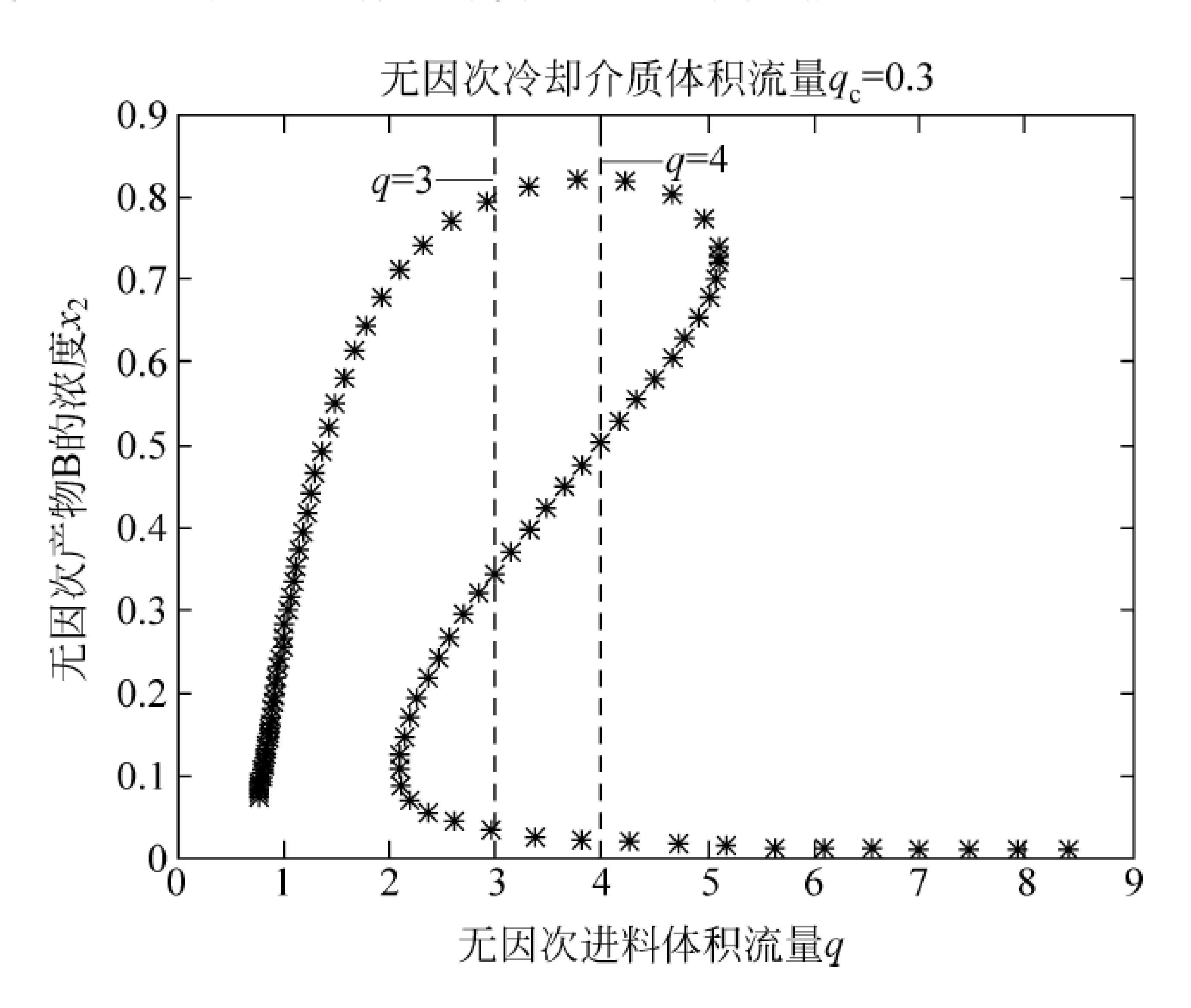


图 2-6　扩展同伦延拓法求解的结果

从图 2-6 看到计算结果上的点并不是随参数 q 均匀分布的，这与通常的计算方法不同，但是计算量减小。

图 2-5、图 2-6 显示了 x_2 的多稳态解的情况，用同样的方法可以绘制 x_1、

x_3、x_4 的多稳态解的情况。

这里是在固定 q_c 的情况下逐渐改变 q 的数值获取相应的方程组解，如果同时改变 q_c 和 q 的数值求解方程组，那么就可以得到稳态解在操作变量 q-q_c 构成的空间中的分布。

2.3.4　稳态解在操作参数空间中的分布

在这个体系中，如果同时改变进料流量 q、冷却水流量 q_c，那么可以获得稳态解的空间分布曲面。通过计算将多稳态解的情况绘制在如下的图形中。

从图 2-7 至图 2-10 显示了含参数的方程式(2-4)的稳态解在操作空间 q-q_c 上的分布情况。通过分析稳态解的曲面，可以深入了解反应器的稳态特性。

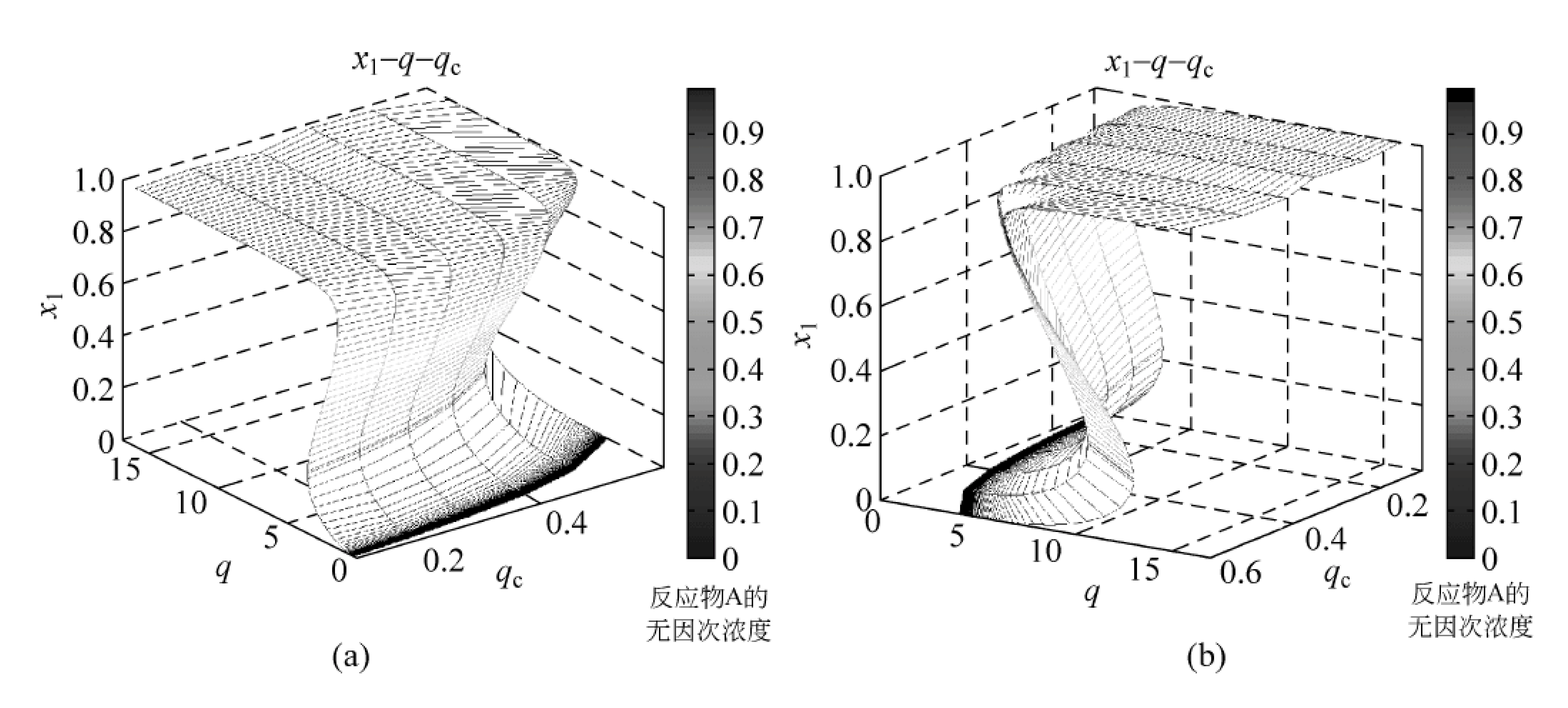


图 2-7　x_1-q-q_c 的空间曲面(附彩图)

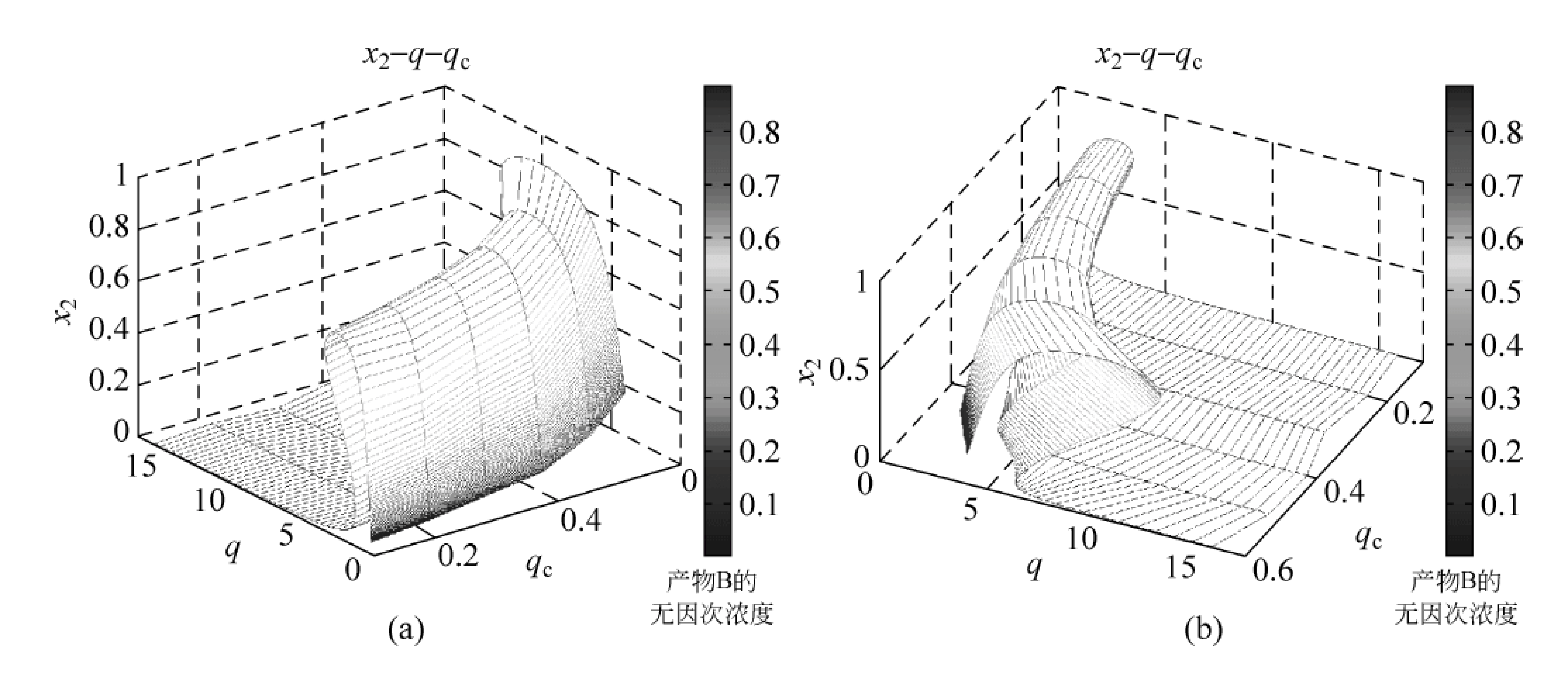


图 2-8　x_2-q-q_c 的空间曲面(附彩图)

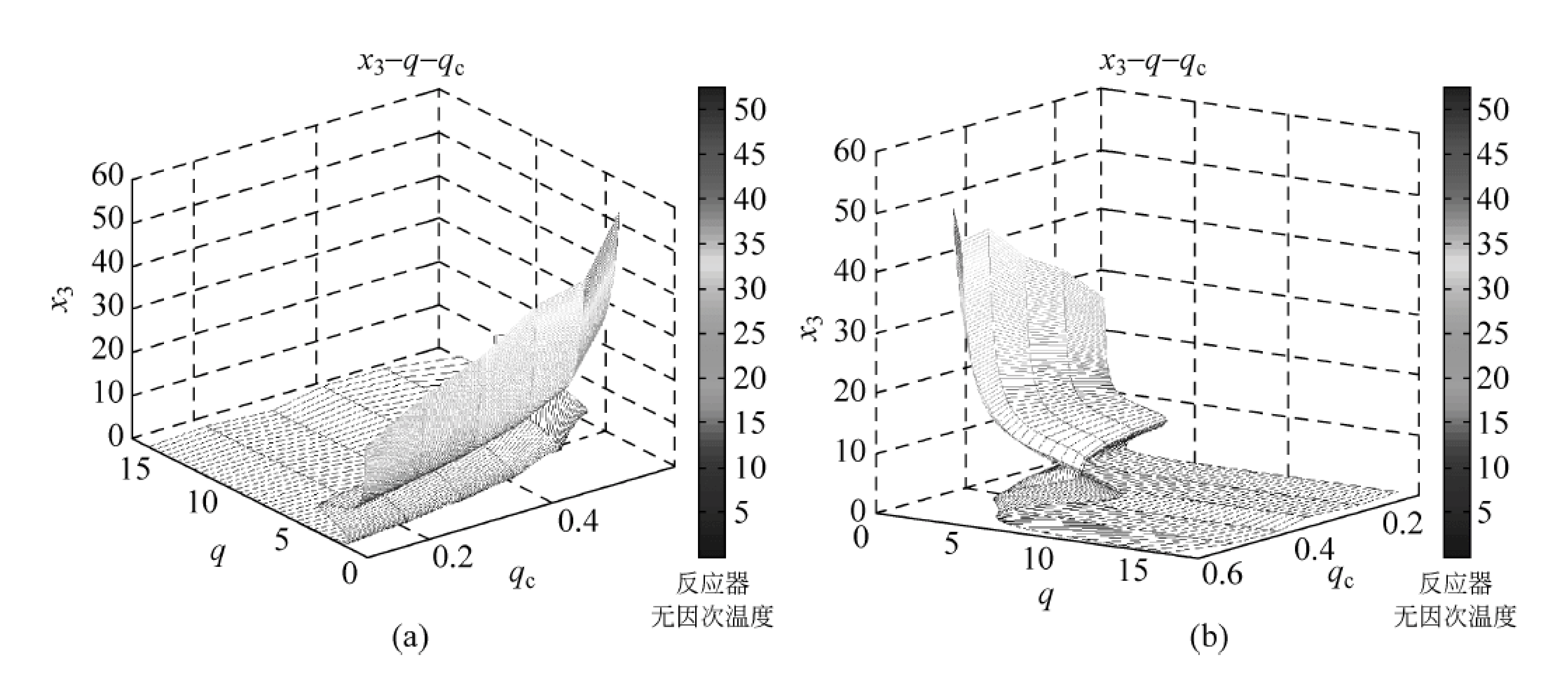


图 2-9　x_3-q-q_c 的空间曲面(附彩图)

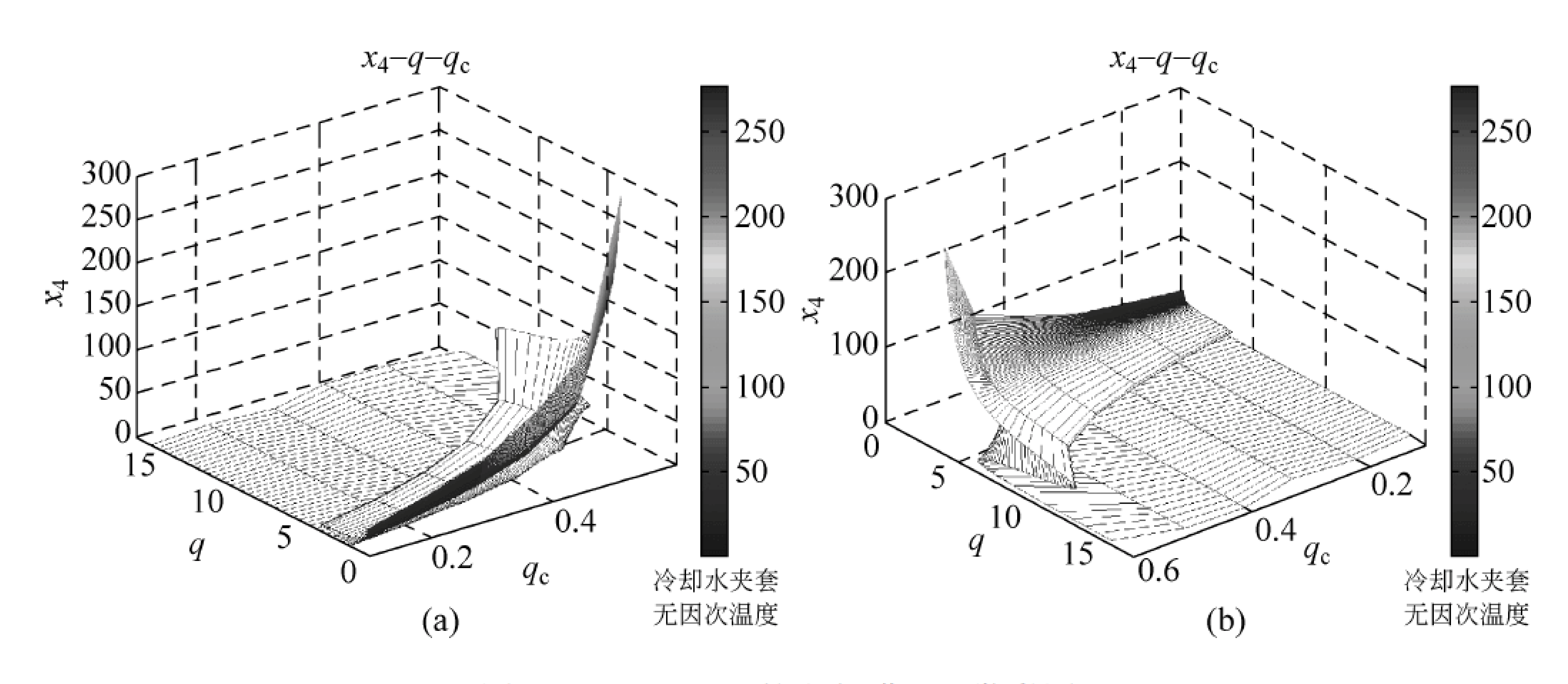


图 2-10　x_4-q-q_c 的空间曲面(附彩图)

在实际生产中,无论是人为操作还是不确定因素,例如气温的变化等,都会造成操作条件的变化,这些变化将如何影响系统呢？通过计算出的曲面可以看到当操作变量变化时系统稳态解在曲面上的相应变化过程,这对于设计和实际生产都具有重要意义。对于设计来说,可以找到满足设计要求的最大的操作范围,从而设计出更具操作灵活性的方案。对于实际生产来说,可以确定操作条件的改变是否会影响系统的稳定性、是否能满足生产的要求,从而减小改变操作条件带来的风险。

2.3.5　结果讨论

描述化工反应系统的方程组具有强的非线性,对于非线性系统通常存在多个稳态。这些稳态值对于深入了解反应系统的特性具有重要意义。

实例计算表明，本文提出的扩展的同伦延拓法能有效求出系统在某个参数变化情况下的多个稳态解的分布情况。在此基础上，可以深入了解反应系统在参数变化过程中具有的多稳态特性，这些特性可为反应过程的操作和设计改造提供依据。

2.4　案例二　甲苯氧化反应过程

甲苯液相空气氧化法是一种生产苯甲酸的常用方法。通过全混釜连续生产苯甲酸的过程是一个强放热过程。为了保证系统的平稳生产，需要对系统的特性进行深入研究。本节通过分析操作条件变化对系统稳态解的影响来提供对系统特性更深入的认识。

2.4.1　引言

苯甲酸，又名安息香酸，常温下为鳞片状或针状结晶，具有苯或甲醛的气味，易燃有毒。苯甲酸作为一种重要的化学品，广泛用于生产医药、染料中间体、增塑剂、香料及食品防腐剂，也可以用作醇酸树脂和聚酰胺树脂的改进剂、钢铁设备的防锈剂。另外，苯甲酸还常用来生产苯酚、己内酰胺等化学品，全世界每年此项消耗量在 80 万 t 以上。

工业上生产苯甲酸的方法主要有三种：甲苯液相空气氧化法[24~27]、次苄基三氯水解法[26]及邻苯二甲酸酐脱羧法[26]。甲苯液相空气氧化法最早为美国 Allied 公司使用，1961—1964 年美国 Dow 化学公司、Amoco 化学品公司和意大利 SNIA 公司先后建厂投产。此后，甲苯液相空气氧化法发展迅速，成为苯甲酸生产的主要方法。

液相空气氧化法的甲苯氧化过程使用全混釜作为反应器，氧化反应是一个强放热反应，如果反应放出的热量不能及时移出，就会造成生产的不稳定，严重时可能会酿成事故，造成重大的损失。

本节首先利用文献中的信息，结合热力学数据，建立甲苯氧化过程的模型；然后对甲苯氧化过程进行模拟，将甲苯氧化过程的模拟结果与文献数值作比较，说明模型具有较好的可信度；在此基础上，不断改变该反应过程的操作条件，计算系统中存在的多个稳态点，绘制产物浓度随进料流量不断变化的关系曲线图并在图中标出当前操作点的位置，最后通过分析计算结果得出结论。

2.4.2　化工过程

甲苯氧化反应过程描述如下：甲苯在催化剂的作用下和空气中的氧发生反应[26]生成苯甲酸和水，同时放出热量，反应方程如图 2-11 所示。

$$C_6H_5CH_3 + O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} H_2O + C_6H_5COOH$$

图 2-11　甲苯氧化过程方程式

在实际生产中，氧化过程在全混釜反应器中进行，流程图如图 2-12 所示。

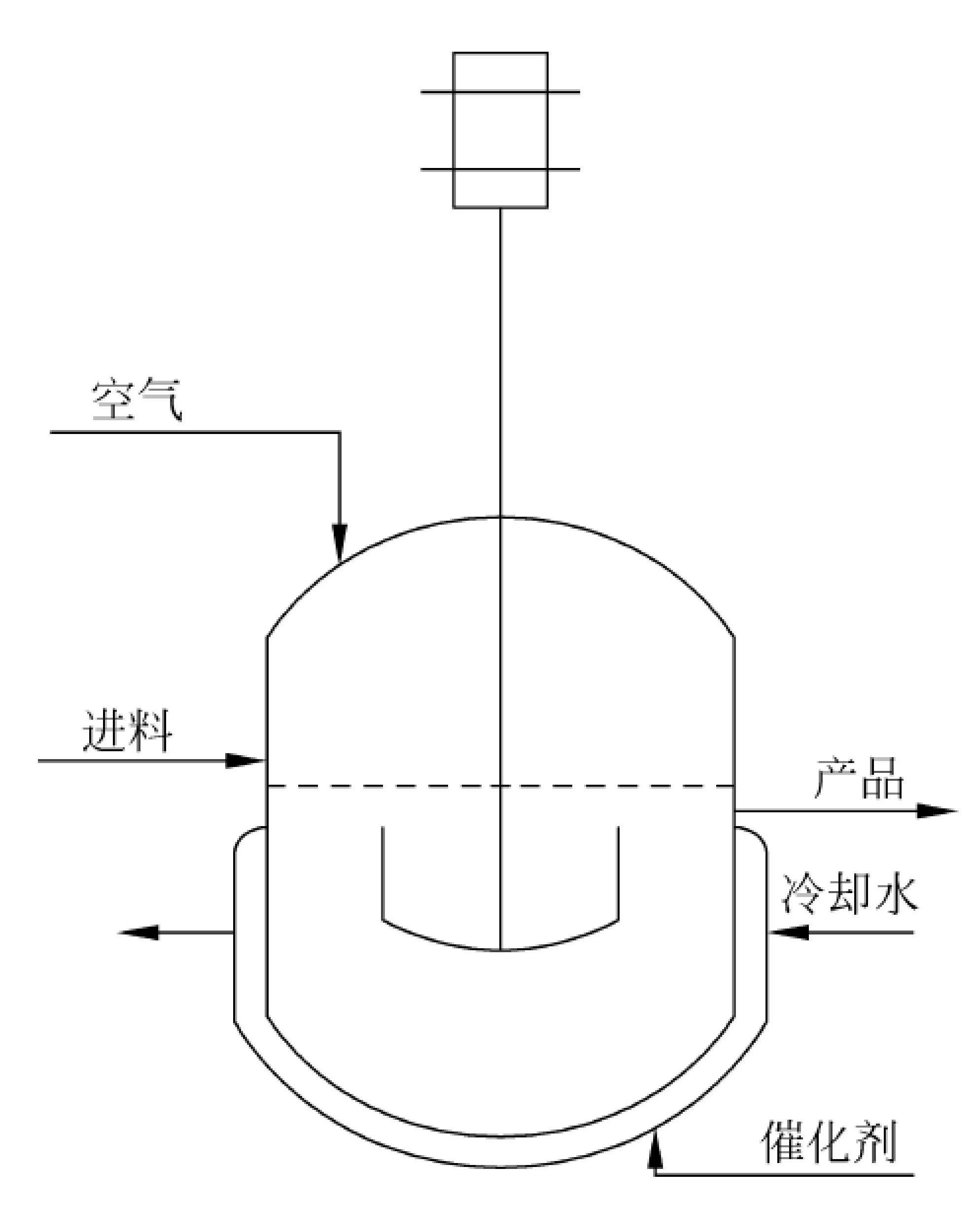


图 2-12　甲苯氧化流程图

液相空气氧化法的氧化过程是强放热反应，在反应过程中如果热量不能及时移出，那么就会影响生产的平稳进行，造成生产的不稳定，可能会影响产品的质量。在甲苯氧化过程中，原料甲苯与空气连续不断加入反应器内，原料甲苯在催化剂的作用下与空气中的氧气发生反应生成苯甲酸，反应放出的热量通过夹套中的冷却水带走。甲苯氧化过程是一个复杂的反应过程，在生成苯甲酸的同时，反应过程中还会生成多种副产物，例如苯甲醛、苯甲酸苄酯等副产物，相关的化学反应方程式如图 2-13 所示。

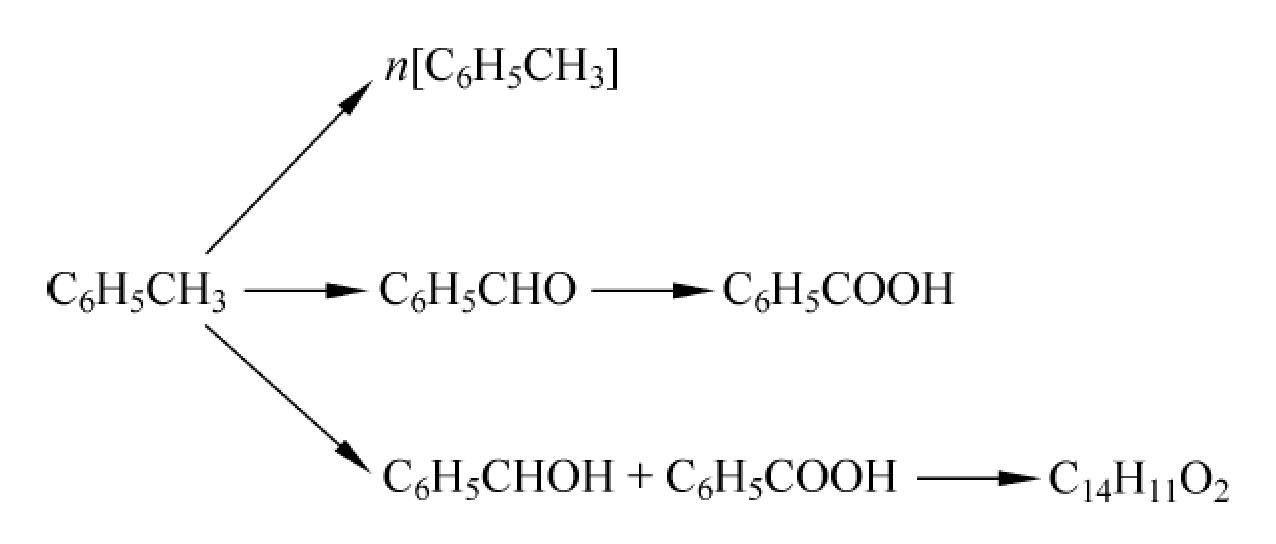


图 2-13 反应器中发生的反应

2.4.3 甲苯氧化过程数学模型

利用文献[24,28]中提供的数据，结合热力学数据，考虑物料平衡和热量平衡，建立反应模型。反应速率和反应热的表达式如下：

$$k_{01} = e^{7.5665}$$

$$k_{02} = e^{9.1639}$$

$$k_{03} = e^{-2.1241}$$

$$k_{04} = e^{12.2069}$$

$$k_{05} = e^{17.2712}$$

$$R = 8.314$$

$$E_1 = 5889.878R$$

$$E_2 = 5378.419R$$

$$E_3 = 2200.704R$$

$$E_4 = 6201.636R$$

$$E_5 = 10020.724R$$

$$n_{11} = 1.0$$

$$n_{12} = 1.88$$

$$n_{21} = 0.88$$

$$n_{22} = 1.35$$

$$n_{31} = 1.15$$

$$n_{32} = 1.39$$

$$n_{41} = 1.075$$

$$n_{51} = 1.36$$

$$n_{52} = 1.5$$

$$\gamma = 1000/60$$

$$R_1 = k_{01} e^{-\frac{E_1}{RT}} (C_1/1000)^{n_{11}} (C_2/1000 + C_3/1000)^{n_{12}} \gamma$$

$$R_2 = k_{02}\mathrm{e}^{-\frac{E_2}{RT}}(C_1/1000)^{n_{21}}(C_2/1000)^{n_{22}}\gamma$$

$$R_3 = k_{03}\mathrm{e}^{-\frac{E_3}{RT}}(C_1/1000)^{n_{31}}(C_2/1000 + C_3/1000)^{n_{32}}\gamma$$

$$R_4 = k_{04}\mathrm{e}^{-\frac{E_4}{RT}}(C_2/1000)^{n_{41}}\gamma$$

$$R_5 = k_{05}\mathrm{e}^{-\frac{E_5}{RT}}(C_3/1000)^{n_{51}}(C_4/1000)^{n_{52}}\gamma$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_5$$

$$\Delta H_2 = 1000(0.1206T - 516.1)$$

$$\Delta H_3 = 1000(0.0503T - 271.25)$$

$$\Delta H_4 = 1000(-0.0129T - 250.49)$$

$$\Delta H_5 = 1000(0.0759T - 111.32)$$

$$C_{p_1} = 0.3531T + 49.169$$

$$C_{p_2} = -0.0002T^2 + 0.4267T + 0.517$$

$$C_{p_3} = -0.0002T^2 + 0.511T - 21.954$$

$$C_{p_4} = -0.0002T^2 + 0.4823T - 22.701$$

$$C_{p_5} = -0.0004T^2 + 0.9168T - 47.819$$

$$C_{p_6} = C_{p_1}$$

$$M_1 = 92$$

$$M_2 = 106$$

$$M_3 = 108$$

$$M_4 = 122$$

$$M_5 = 212$$

$$M_6 = 92$$

$$C_{pm} = \frac{C_{p_1}C_1 + C_{p_2}C_2 + C_{p_3}C_3 + C_{p_4}C_4 + C_{p_5}C_5 + C_{p_6}C_6}{C_1M_1 + C_2M_2 + C_3M_3 + C_4M_4 + C_5M_5 + C_6M_6} \times 1000$$

$$\rho = 867$$

$$\rho_c = 1000$$

$$C_{pc} = 4.183 \times 1000$$

$$\Delta H_r = -V(R_1\Delta H_1 + R_2\Delta H_2 + R_3\Delta H_3 + R_4\Delta H_4 + R_5\Delta H_5)$$

$$\Delta H_x = UA\frac{T + T_f - T_c - T_{cf}}{2}$$

系统中主要变量随时间变化关系的微分方程表达式如下：

$$\frac{\mathrm{d}C_1}{\mathrm{d}t} = \frac{Q}{V}(C_{10} - C_1) - (R_1 + R_2 + R_3)$$

$$\frac{dC_2}{dt}=\frac{Q}{V}(C_{20}-C_2)+R_2-R_4$$

$$\frac{dC_3}{dt}=\frac{Q}{V}(C_{30}-C_3)+R_3-R_5$$

$$\frac{dC_4}{dt}=\frac{Q}{V}(C_{40}-C_4)+R_4-R_5$$

$$\frac{dC_5}{dt}=\frac{Q}{V}(C_{50}-C_5)+R_5$$

$$\frac{dC_6}{dt}=\frac{Q}{V}(C_{60}-C_6)+R_1$$

$$\frac{dT}{dt}=\frac{Q}{V}(T_f-T)+\frac{\Delta H_r-\Delta H_x}{\rho C_{pm}V}$$

$$\frac{dT_c}{dt}=\frac{Q_c}{V_c}(T_{cf}-T_c)+\frac{\Delta H_x}{\rho_c C_{pc}V_c}$$

其中符号含义如下：

R_i　反应速率，$mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}$

k_{0i}　反应速率常数

E_i　反应 i 的活化能，$kJ\cdot mol^{-1}$

C_i　反应物或者产物的浓度，$mol\cdot m^{-3}$

γ　单位转化系数

M_i　第 i 种物质的摩尔质量，$g\cdot mol^{-1}$

C_{pi}　第 i 种物质的定压热容，$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

C_{pm}　混合物的平均定压热容，$J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$

ρ　反应混合物的密度，$kg\cdot m^{-3}$

C_{pc}　冷却水的热容，$J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$

ρ_c　冷却水的密度，$kg\cdot m^{-3}$

n_{ij}　第 i 个反应第 j 种物质对应的反应级数

ΔH_r　反应总放热量，$J\cdot s^{-1}$

ΔH_i　第 i 个反应的放热量，$J\cdot mol^{-1}$

ΔH_x　总换热量，$J\cdot s^{-1}$

U　传热系数，$J\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$

A　换热面积，m^2

T　反应器温度，K

T_c　冷却夹套温度，K

Q　反应物进料流量，$m^3\cdot s^{-1}$

V　反应器体积，m^3

C_{i0}　第 i 种物料的进料浓度，mol·m^{-3}

T_f　进料温度，K

T_{cf}　冷却介质进料温度，K

Q_c　冷却介质流量，m^3·s^{-1}

V_c　冷却夹套体积，m^3

R　理想气体常数，J·mol^{-1}·K^{-1}

在模型中假设，联苯和苯具有相近的物理性质，根据文献[28]报道，联苯和苯甲酸苄酯的质量分数之和小于1.5%，因此认为这种假设是可行的。

热力学方程也要求有一定的适用范围，反应热的适用范围为：273.15～1173.15K，单位为kJ/mol。热容的适用范围为：273.15～1273.15K，单位为J/(mol·K)。从后文的计算结果可以看到，数值都落在要求的范围之内。

2.4.4　甲苯氧化过程模拟

在模型中，状态变量的初值设置如表2-2所示。

表2-2　系统状态变量的初值设定表

变　　量	数　　值	单　　位
C_1	6803.703	mol/m^3
C_2	197.547	mol/m^3
C_3	73.172	mol/m^3
C_4	2541.710	mol/m^3
C_5	45.120	mol/m^3
C_6	169.402	mol/m^3
T	439	K
T_c	290	K

模型中的参数数值设置如表2-3所示。

表2-3　系统参数数值设定表

变　　量	数　　值	单　　位
Q_c	1.6	m^3/s
T_f	298	K
T_{cf}	285	K
C_{10}	9875	mol/m^3
UA	880452.5	W/K
V	236	m^3
V_c	100	m^3

对以上建立的模型作模拟，将得到的数据与文献中报道的数据相比较，结果如表 2-4 所示。

表 2-4 模拟结果与文献数值比较

	质量分数计算值	质量分数测量值	偏差/%
甲苯	0.6261	0.6320	−0.9
苯甲醛	0.0216	0.0203	6.3
苯甲醇	0.0082	0.0084	−2.8
苯甲酸	0.3194	0.3261	−2.1

可以看到模拟过程的结果与工业实际测量结果比较吻合，计算出的主要物质的质量分数相差不大。反应器温度为 166.3℃与文献[28]报道的 166℃接近。此时的流量为 0.038m^3/s，与文献[28]中的数值 0.033m^3/s 接近。因此，可以认为上述模型具有较高的可信度。

2.4.5 甲苯氧化过程的多稳态解现象

在甲苯氧化反应过程中，进料流量是一个经常变化的物理量，这里研究甲苯氧化反应过程在不同进料流量下的稳态特性。使用扩展的同伦延拓法求解该反应过程的稳态点，该延拓方法在文献[29]中也有介绍，计算结果如图 2-14 至图 2-16 所示，图中显示了主要反应产物苯甲酸的浓度以及反应器温度随进料流量的变化关系。

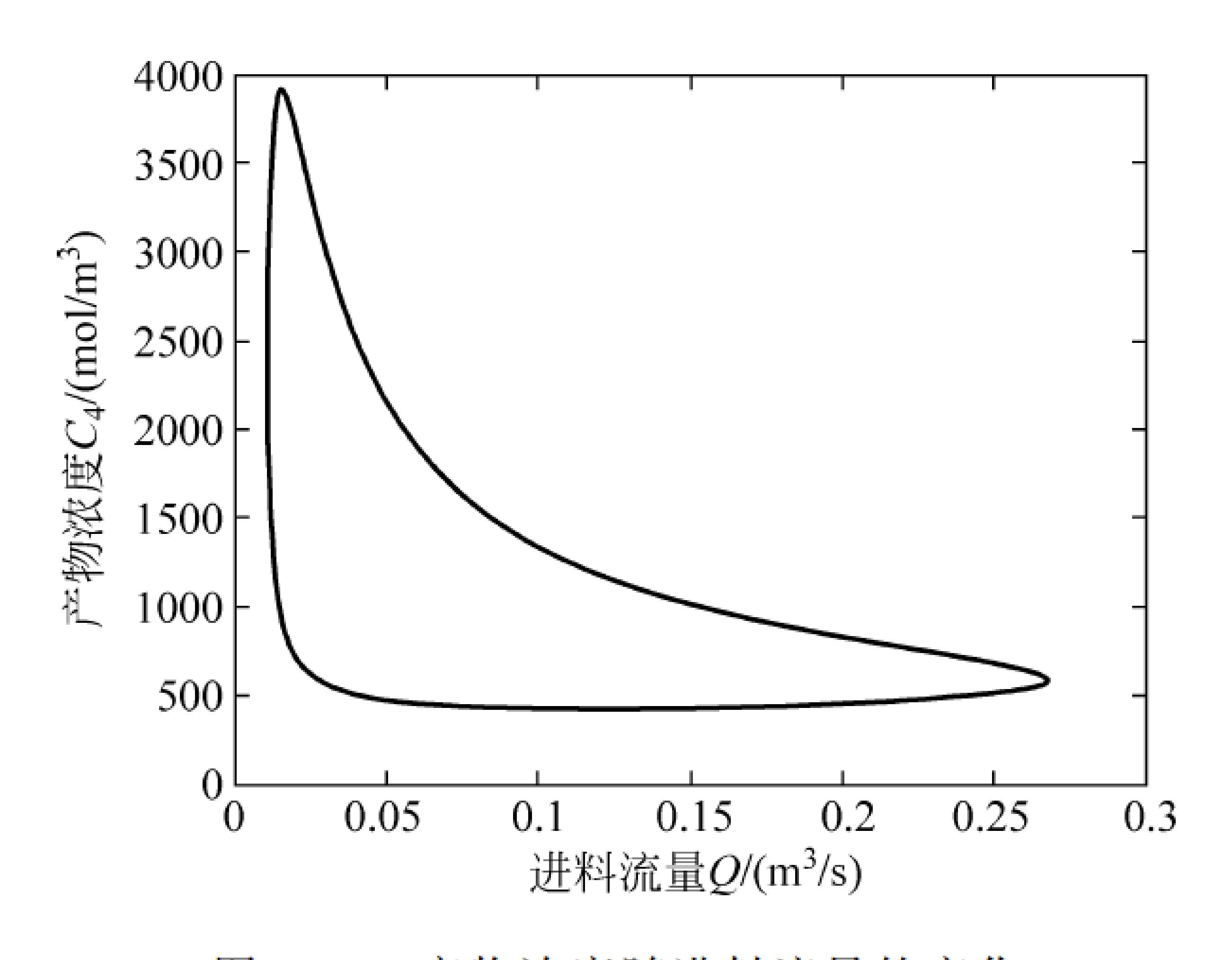


图 2-14 产物浓度随进料流量的变化

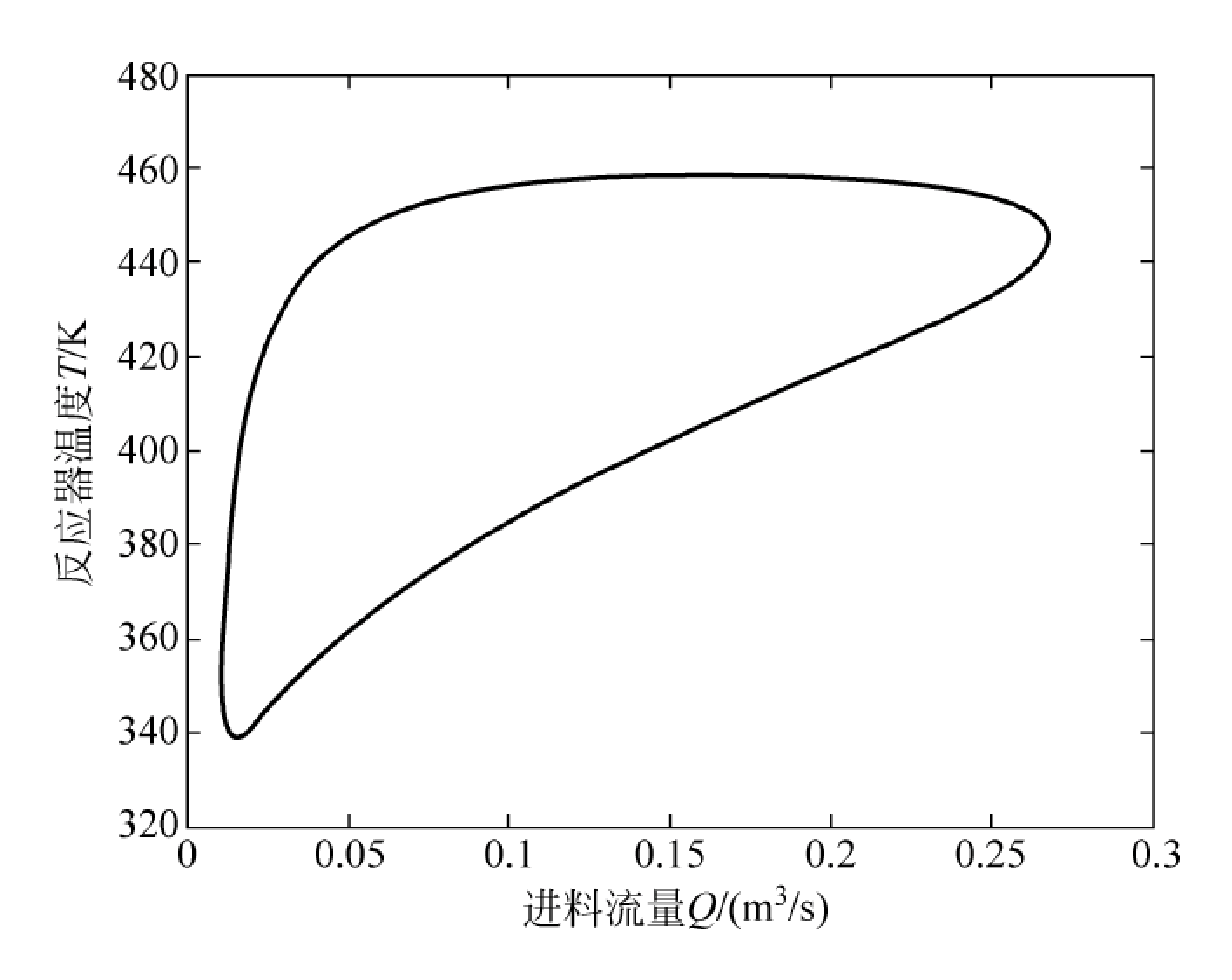


图 2-15　反应器温度随进料流量的变化

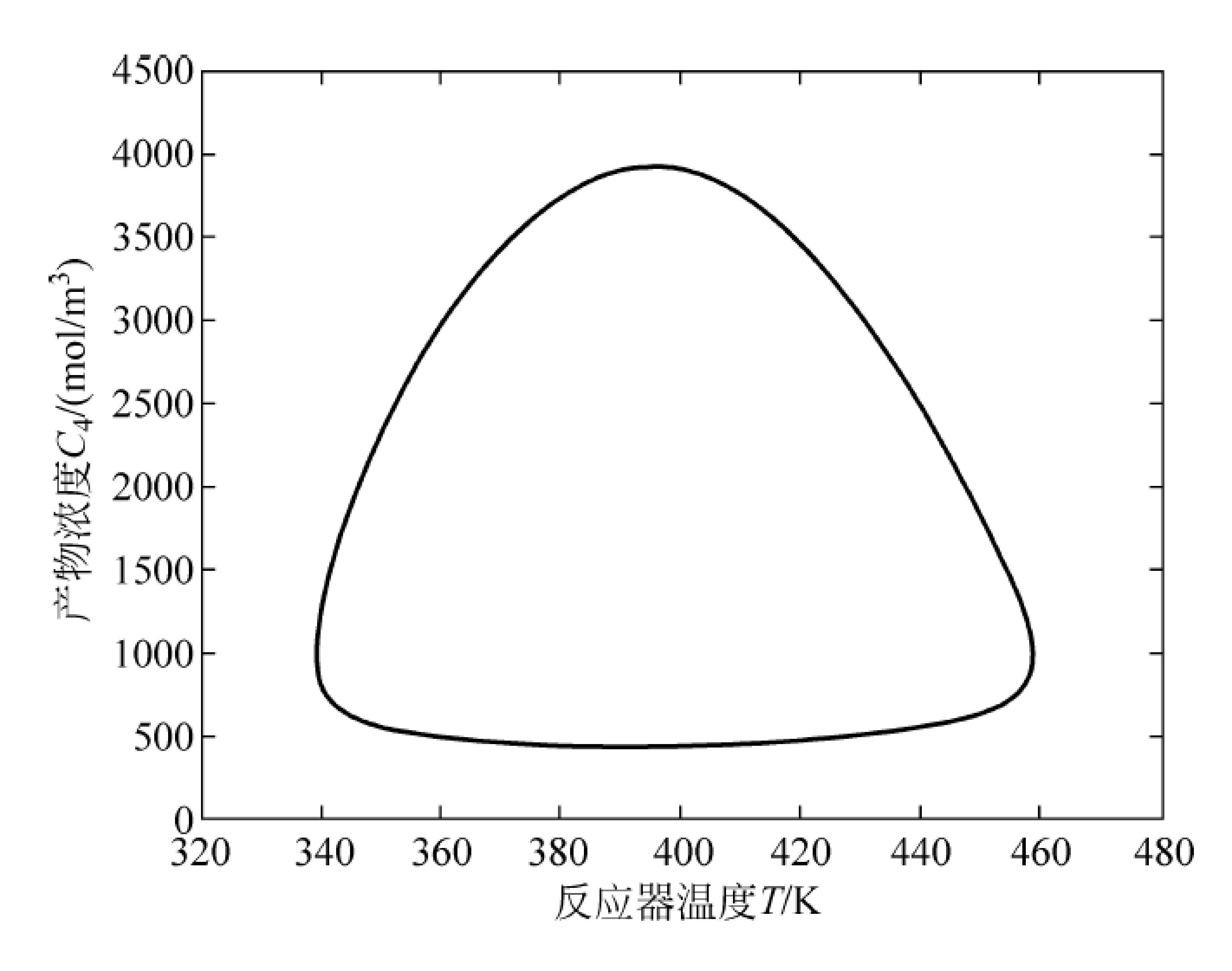


图 2-16　产物浓度与反应温度的关系

从图 2-14 至图 2-16 可以看到，甲苯氧化反应过程中存在多稳态，分析计算结果可以深入了解系统特性。图 2-17 中标出了系统当前的操作点和仅考虑经济效益时可能存在的最优操作点，可见当前操作点并不是转化率最高的操作点。

在计算出稳态解的基础上进行简单的分析，从图 2-18 中可以看到，对于不同的稳态操作点 A、B、C、D，当操作条件在这些点附近发生变化时，对应的系统的稳态解的变化量各不相同。也就是说，在进料流量遇到同样的波动时，系统在流量较小时的稳态点具有较大的波动。

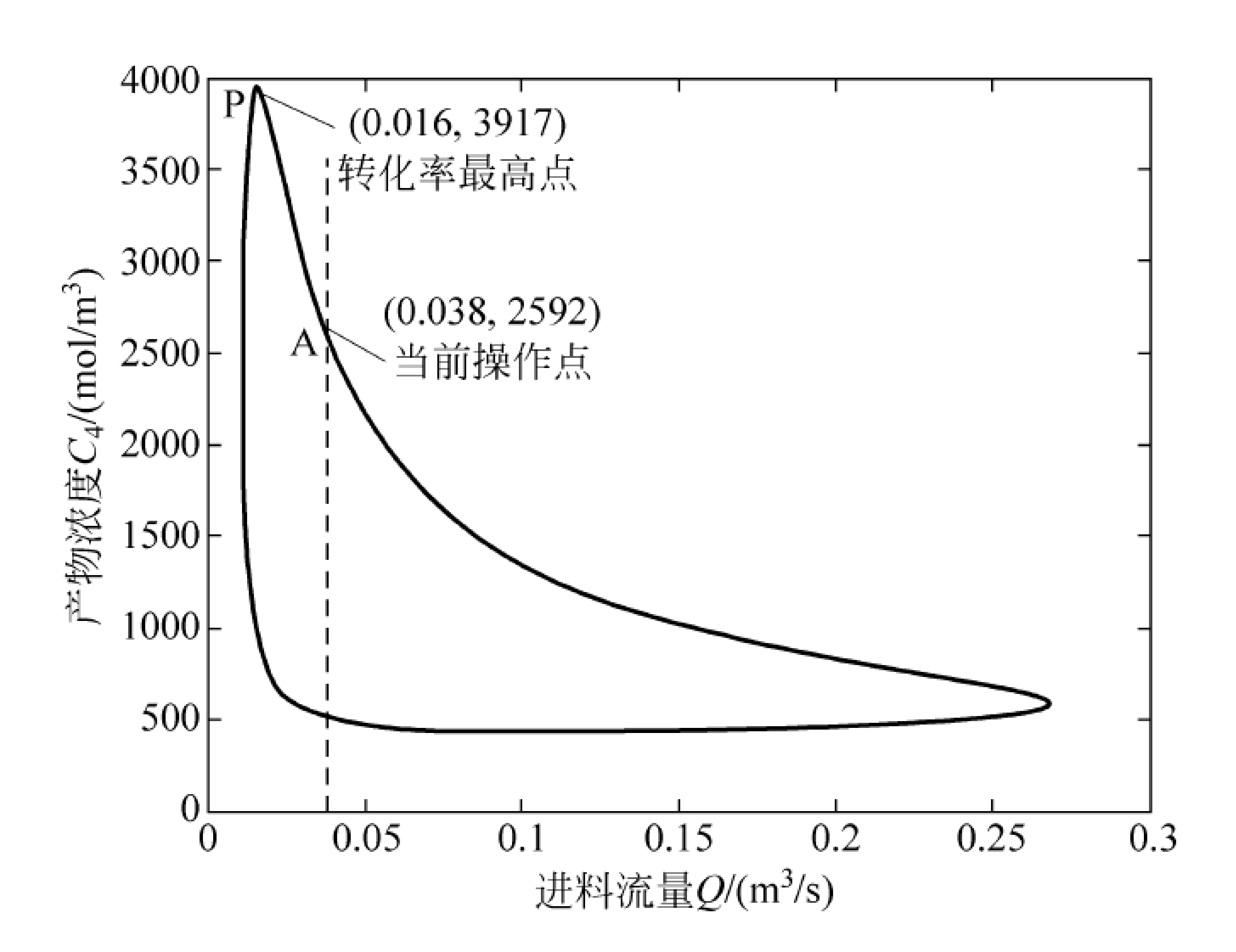


图 2-17　当前操作点及转化率最高的操作点

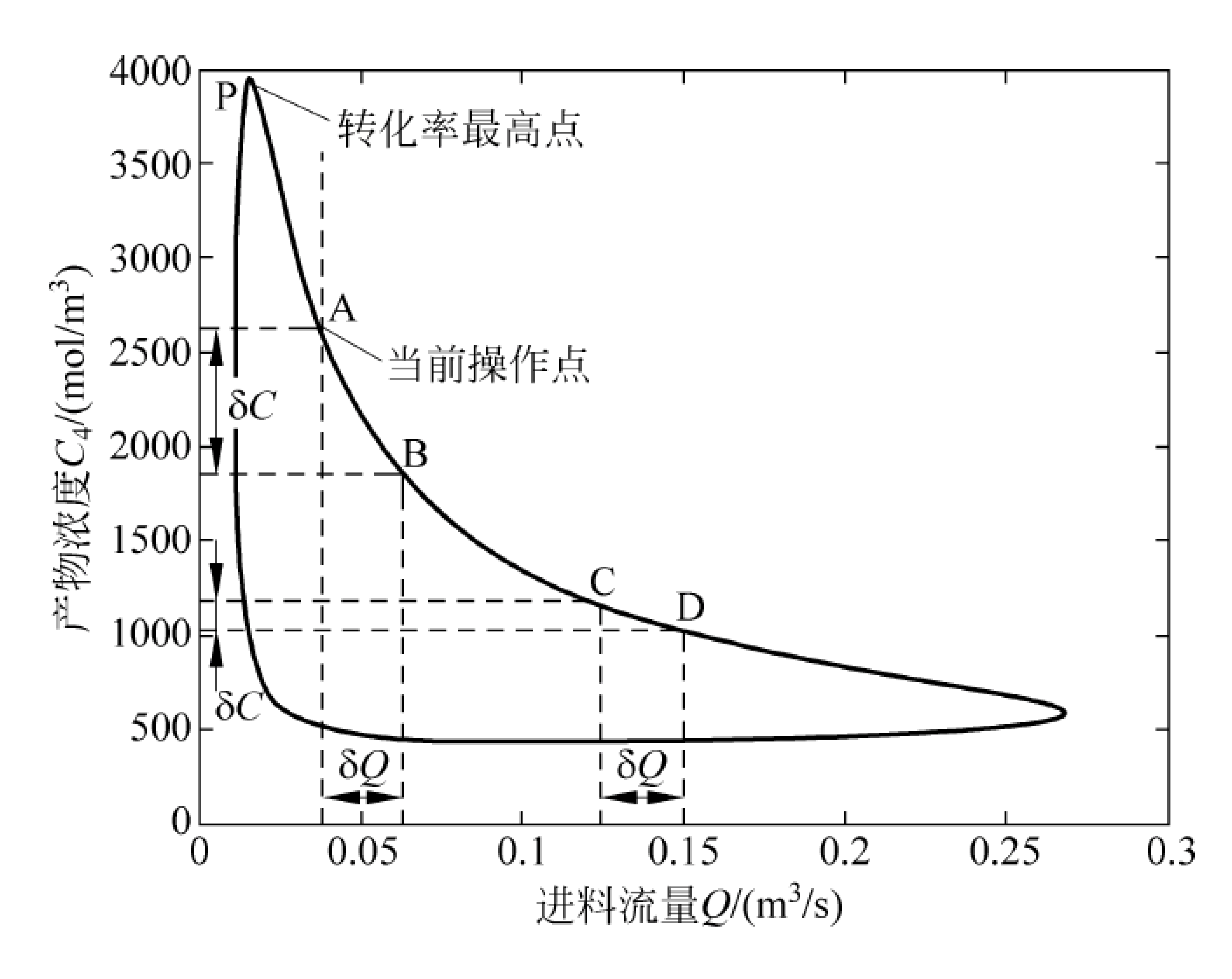


图 2-18　相同的流量的变化对应的产物浓度变化差别巨大

从上面的分析可以看到，一方面，如果仅仅考虑经济因素，那么减小当前的流量，增加反应物的停留时间可以获得更多的产物；另一方面，如果仅仅考虑系统的安全特性即操作平稳抗扰动能力强，那么应当增大流量。由分析可知，在甲苯氧化过程中，系统的经济性和安全性是相互制约的，因此在选择操作点时需要考虑实际情况做出折中的选择，在保证经济性的同时也具有较好的稳定性。分析计算结果，图 2-18 中 A 点是根据文献中报道的数据计算出的操作点，这个操作点比较接近实际情况，是一个在经济性和安全性折中后选择的操作点。

2.4.6 结果讨论

本节的计算表明甲苯氧化过程存在多稳态现象，从图 2-18 可以看到，文献中报道的操作条件并不是经济效益最优的操作点。分析可知，在流量较低时可以取得最优值，即图 2-18 中转化率随进料流量变化曲线上的最高点，这一点是从经济方面考虑时系统全局最优的操作点，此时，系统具有最高的产物转化效率。

另一方面，如果从保持反应过程平稳进行的方面来考虑，即保持系统变量维持在一个确定的数值附近，在遇到扰动时只发生较小的改变，那么反应过程中的流量选择并不是越小越好，因为从图 2-18 可以看到当流量较小时，即使其变动较小，但是变动前后系统所对应的稳态值相差较大，与之相反，在流量较大时流量变化前后系统的稳态值的变化相对较小。

综上所述，选取最优的操作点是一个多目标优化的问题，需要同时考虑经济性、稳定性等多方面的因素。

2.5 本章小结

化工过程的强非线性特征决定了过程中存在多个稳态解。对于描述化工过程的非线性方程组，本章介绍了求解方程组的多种算法，并且根据化工过程的特点提出了一种扩展的同伦延拓法，用以求解系统在某个参数连续变化情况下的稳态解的分布情况。之后以一个在理想连续搅拌全混釜中发生的连串反应过程为研究对象，通过计算得到该系统在操作参数构成的空间中的多稳态解的分布曲面，接着使用该方法分析了甲苯氧化反应过程，指出该过程中也存在的多稳态解的现象。

参考文献

[1] Seider W D, Brengel D D, Provost A M, Widagdo S. Nonlinear analysis in process design. Why overdesign to avoid complex nonlinearities? [J]Industrial & Engineering Chemistry Research, 1990, 29(5): 805-818.

[2] Kuhlmann A, Bogle D. Study on nonminimum phase behaviour and optimal operation [J]. Computers & Chemical Engineering, 1997, 21(Supplement 1): S397-S402.

[3] Gritton K S, Seader J D, Lin W-J. Global homotopy continuation procedures for seeking all roots of a nonlinear equation[J]. Computers & Chemical Engineering, 2001, 25(7-8): 1003-1019.

[4] Jalali F, Seader J D, Khaleghi S. Global solution approaches in equilibrium and stability analysis using homotopy continuation in the complex domain[J]. Computers & Chemical Engineering, 2008, 32(10): 2333-2345.

[5] Wayburn T L, Seader J D. Homotopy continuation methods for computer-aided process design[J]. Computers & Chemical Engineering, 1987, 11(1): 7-25.

[6] Kiva V N, Alukhanova B M. Multiple steady states of distillation and its realisation[J]. Computers & Chemical Engineering, 1997, 21(Supplement 1): S541-S546.

[7] Wang C J, Wong D S H, Chien I L, Shih R F, Wang S J, Tsai C S. Experimental investigation of multiple steady states and parametric sensitivity in azeotropic distillation [J]. Computers & Chemical Engineering, 1997, 21(Supplement 1): S535-S540.

[8] 蔡大用，白峰杉. 现代科学计算[M]. 研究生数学教学系列. 北京：科学出版社，2000.

[9] 陈传淼，谢资清. 非线性微分方程多解计算的搜索延拓法[M]. 北京：科学出版社，2005.

[10] Hestenes M R, Stiefel E. Methods of conjugate gradients for solving linear systems [M]. Vol. 49. 1952: National Bureau of Standards Washington, DC.

[11] 胡家赣，线性代数方程组的迭代解法[M]. 北京：科学出版社，1997.

[12] 李庆扬，莫孜中，祁力群. 非线性方程组的数值解法[M]. 北京：科学出版社，1997.

[13] Ambrosetti A, Rabinowitz P H. Dual variational methods in critical point theory and applications[J]. Journal of functional Analysis, 1973, 14(4): 349-381.

[14] Seydel R, Hlavacek V. Role of continuation in engineering analysis[J]. Chemical Engineering Science, 1987, 42(6): 1281-1295.

[15] Scarf H. The Approximation of Fixed Points of a Continuous Mapping[J]. SIAM Journal on Applied Mathematics, 1967, 15(5): 1328-1343.

[16] 蔡大用，白峰杉. 高等数值分析[M]. 北京：清华大学出版社，1998.

[17] 李艳，康卓，刘溥. 郭涛算法及其应用[M]. 武汉汽车工业大学学报，2000(03): 101-104.

[18] He J, Kang L. On the convergence rates of genetic algorithms[J]. Theoretical Computer Science, 1999, 229(1-2): 23-39.

[19] Uppal A, Ray W H, Poore A B. On the dynamic behavior of continuous stirred tank reactors[J]. Chemical Engineering Science, 1974, 29(4): 967-985.

[20] Antonelli R, Astolfi A. Continuous stirred tank reactors: easy to stabilise? [J] Automatica, 2003, 39(10): 1817-1827.

[21] Razon L F. Effect of reactor heat capacity on the stability and start-up time of a diabatic controlled-cycled stirred tank reactor[J]. Chemical Engineering Communications, 2005, 192(9): 1194-1203.

[22] Meel A, Seider W D, Soroush M. Game theoretic approach to multiobjective designs: Focus on inherent safety[J]. AIChE journal, 2006, 52(1): 228-246.

[23] Gamboa-Torres A E, Flores-Tlacuahuac A. Effect of process modeling on the nonlinear behaviour of a CSTR Reactions A-->B-->C[J]. Chemical Engineering Journal, 2000, 77(3): 153-164.

[24] Bhattacharya D, Guba D, Rooy N. Liquid phase air-oxidation of toluene to benzoic acid (II) Kinetics and mechanism[J]. Chemical Age of India, 1973, 24(2): 87-90.

[25] Borgaonkar H, Raverkar S, Chandalia S. Liquid phase oxidation of toluene to benzaldehyde by air[J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 2002, 23(3): 455-458.

[26] Wu X, Chen S. Synthesis and Refining of benzoic acid[J]. Modern Chemical Industry, 2000, 20(8): 10-14.

[27] Guo C, Liu Q, Wang X, Hu H. Selective liquid phase oxidation of toluene with air[J]. Applied Catalysis A, General, 2005, 282(1-2): 55-59.

[28] Zhang Y, Li C, He X, Chen B. Simulation and Optimization in the Process of Toluene Liquid-phase Catalytic Oxidation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(1): 36-38.

[29] Wang H, Chen B, He X, Zhao J, Qiu T. Analysis of steady state multiplicity of chemical reaction systems [J]. Huagong Xuebao/CIESC Journal, 2009, 61 (1): 127-133.

第 3 章

化工过程多稳态点的稳定性分析

3.1 引言

化工过程的稳定性在安全生产中发挥着重要作用，许多重大事故都是由于系统运行不稳定，人为操作失误，引发事故或者使得事故进一步恶化，进而造成财产损失和人员伤亡。有文献统计[1]表明，每 10000 起难于维持稳定的事故中，大约 500 起会造成财产的损失，有接近 100 起造成轻微的人身伤害，其中可能有 1 起事故会造成人员的严重伤害或死亡，如图 3-1 所示。由此可见，化工系统的稳定性在化工安全生产中占有重要位置，为减少重大事故的发生概率，一个有效的方法是提高系统的稳定性。

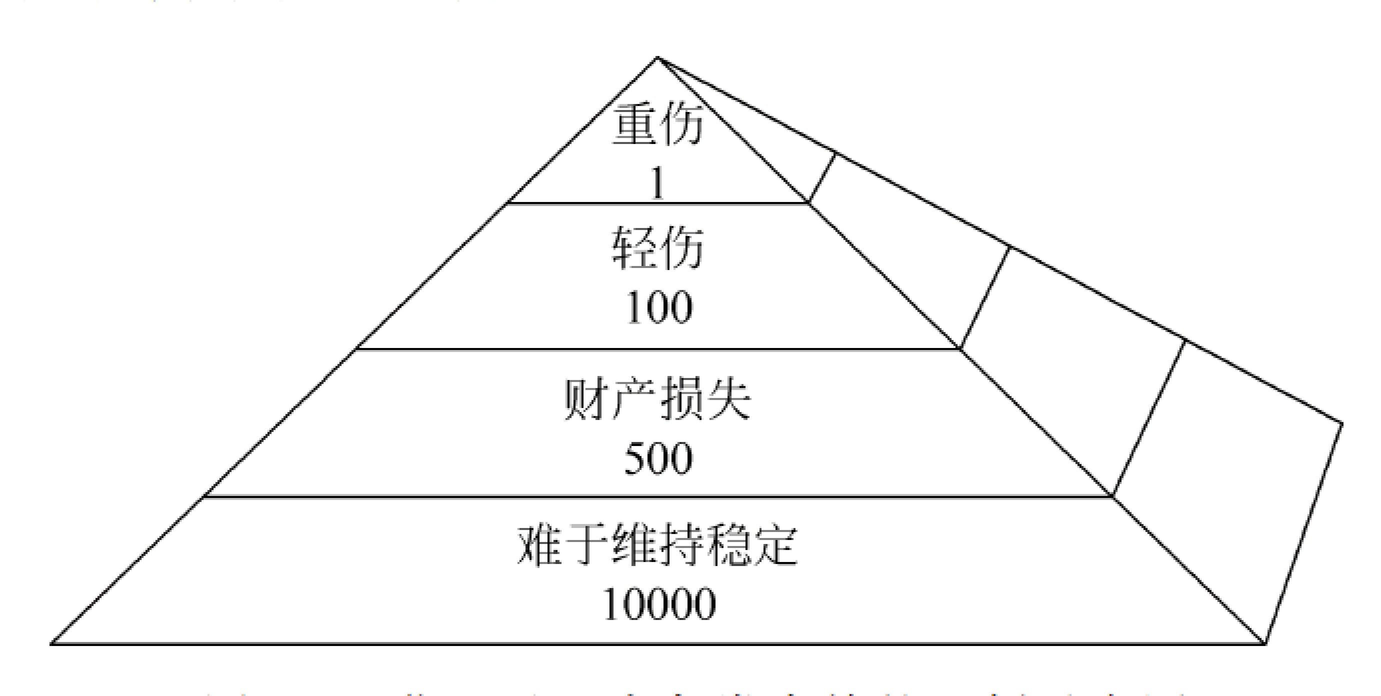


图 3-1　化工过程中各类事故的比例示意图

稳定性的概念最先出现在力学研究中，用于描述一个刚体运动的平衡状态。如果一个平衡状态是稳定的，那么这个刚体在受到干扰从原来位置微微移动后，最终仍能回到它原来的位置。反之，如果这个平衡状态不稳定，那么当这个刚体受到干扰的时候，它会趋于一个新位置，远离最初的平衡态，如图 3-2 所示。

在实际应用中，常常使用微分方程来描述系统的变化规律。在建立微分方程的过程中，我们只能考虑影响该过程的主要因素，忽略一些次要因素，而这些因素可以认为是干扰因素。干扰因素是不可避免的，可以瞬时起作用，也可以

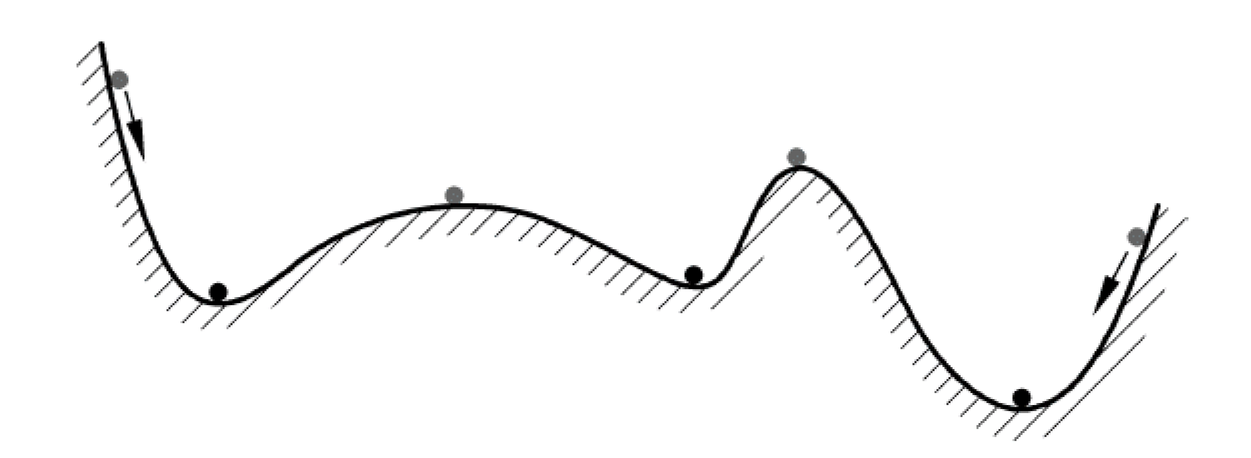


图 3-2　力学中的稳定性示意图

持续起作用。从数学上来看，瞬时干扰引起初值的变化，而持续干扰则会引起微分方程本身的变化。在某些系统中，系统初始条件或者微分方程的微小变化都会引起稳态解的巨大变化，因此，对于新设计的系统进行稳定性分析可以及时发现问题，避免设计方案实施后系统运行的不稳定。

运动系统稳定性的概念是力学中平衡稳定性的扩展。李雅普诺夫定义下的运动稳定性理论主要研究微小干扰性因素对于系统运动的影响。微小的干扰因素普遍存在，不可避免，而且不确定。对于一些系统，微小的干扰因素的影响并不显著，因此，受干扰的运动与不受干扰的运动差别很小，这类运动系统称为稳定的；对于另外一些运动，无论干扰多么小，随着时间的推移，受干扰的运动与不受干扰的运动总是相差巨大，这类运动系统称为不稳定的。由于干扰不可避免，所以运动稳定性的问题有着重要的理论和实际意义，在自然科学与工程技术领域受到了普遍关注。

众所周知，化工过程是强非线性[2,3]过程，而非线性的系统通常存在多个稳态解[4~9]，这些稳态解的稳定性一般并不相同。在实际生产中，化工系统的操作条件受到人为操作、不确定因素的影响而不断变化，人们通常关心系统在某个操作条件不断变化时表现出来的特性，例如对于一个反应器，逐渐调整进料的流量，观察系统达到稳态时的特征。在现有的研究中，通过计算不同参数下系统的稳态解，然后判断每个稳态解的稳定特性，进而确定系统稳态解是否稳定。这种逐点判断稳定性的方法耗时巨大，本章将介绍通过奇异点划分区域快速判断稳定性区域的方法。本章首先介绍稳定性的概念和常用的判别方法，在此基础上提出通过奇异点划分区域快速判断稳定性区域的方法，之后使用 1,3-丙二醇厌氧发酵体系和苯乙烯聚合反应说明这种判断方法的有效性。

3.2　稳定性的概念

化工过程是非线性很强的过程，在反应过程中伴随着物质的消耗和生成，同时有大量的能量释放和消耗。描述化工过程的系统中常常包含物料平衡、动

量平衡以及能量平衡，这些过程都具有非线性的特性。为了更好地描述系统的特性，通常情况下使用动态方程来描述系统中变量随时间的变化关系，所谓动态方程即系统中的变量随时间变化的微分方程组。通常情况下，系统中具有可以改变的操作变量，随着操作条件的变化，系统的稳态解会发生变化，稳态解的稳定性也会发生变化。这样问题就抽象成为：在含有参数的动态常微分方程组中，随着参数的不断变化，如何求解出系统中的稳态解并且判断其稳定性。

首先给出稳定性严格的数学定义。

对于微分方程 $\boldsymbol{F}: D\subset\mathbf{R}^n\rightarrow\mathbf{R}^n$，如式(3-1)所示：

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})\\ \boldsymbol{x}(0)=\boldsymbol{x}_0\end{cases}\tag{3-1}$$

李雅普诺夫稳定性的原始定义[10]如下：

对于给定的初值 $\boldsymbol{x}_0$，令 $\boldsymbol{x}(\boldsymbol{x}_0,t)$ 为微分方程的解。若对任何 $\varepsilon>0$，存在 $\delta>0$，使得当初值 $\boldsymbol{x}_1$ 满足 $\|\boldsymbol{x}_1-\boldsymbol{x}_0\|<\delta$ 时，微分方程的解 $\boldsymbol{x}(\boldsymbol{x}_1,t)$ 满足

$$\|\boldsymbol{x}(\boldsymbol{x}_1,t)-\boldsymbol{x}(\boldsymbol{x}_0,t)\|<\varepsilon,\quad \forall t\geqslant 0\tag{3-2}$$

则称 $\boldsymbol{x}(\boldsymbol{x}_0,t)$ 是李雅普诺夫稳定的。如果

$$\lim_{t\rightarrow\infty}\|\boldsymbol{x}(\boldsymbol{x}_1,t)-\boldsymbol{x}(\boldsymbol{x}_0,t)\|=0\tag{3-3}$$

则称 $\boldsymbol{x}(\boldsymbol{x}_0,t)$ 是渐近李雅普诺夫稳定的。

如果 $\boldsymbol{x}(\boldsymbol{x}_0,t)$ 是渐近李雅普诺夫稳定的，而且 $\boldsymbol{x}_0$ 可以取任何值，则称 $\boldsymbol{x}(\boldsymbol{x}_0,t)$ 是全局渐近稳定的。

李雅普诺夫稳定性主要研究系统稳态点在受到扰动时的运动特性，主要涉及稳定、渐近稳定、大范围渐近稳定和不稳定。而本章研究在参数条件变化时化工过程稳态点的稳定性，这些参数可以是操作参数，也可以是设计参数。研究前者可以分析系统在运行过程中对于扰动的耐受程度，后者可以在设计阶段就提高系统本身对于扰动的耐受程度。研究中将稳定性分为两类：稳定，不稳定。

带参数的化工过程系统的动态方程可以描述为

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda)\tag{3-4}$$

系统的稳态解就是方程 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda)=\boldsymbol{0}$ 的解，也就是说当 $\lambda=\lambda^*$，$\boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}^*$ 时，如果方程 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^*,\lambda^*)=\boldsymbol{0}$，那么 $\boldsymbol{x}^*$ 就是系统(3-4)在 $\lambda=\lambda^*$ 时的稳态解。

稳定性与系统的稳态解有关，对于系统方程

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda)\\ \boldsymbol{x}(0)=\boldsymbol{x}^*+\Delta\boldsymbol{x}\end{cases}\tag{3-5}$$

已知 $\boldsymbol{x}^*$ 是系统的稳态解，$\Delta\boldsymbol{x}$ 是小的扰动。此时，如果常微分方程的解 $\boldsymbol{x}(t)$ 满

足$\lim\limits_{t\to\infty}\boldsymbol{x}(t)=\boldsymbol{x}^*$的条件，那么$\boldsymbol{x}(t)$是稳定的解，相对应的$\boldsymbol{x}^*$是一个稳定的稳态解，否则$\boldsymbol{x}^*$就不是一个稳定的稳态解。

应该指出，求解非线性方程组是一项比较困难的工作，通常不大可能求出解析解，因此常使用数值的方法进行求解。而数值方法在求解过程中存在两个问题：一是迭代求解的过程有时不收敛，原因在于选取的初值不合适；二是不能求出系统的所有解，这是由于非线性系统通常具有多个解，而在一般情况下迭代求解只能求出一个解。针对这个问题，上一章引入的同伦延拓法[6,11]可用来解决这个问题，该方法可以迅速求解动态非线性方程组的稳态解并且判定其稳定性。

3.3 稳定性的判断方法

李雅普诺夫对稳定性问题提出了两种方法，第一种是级数展开法，第二种是通过构造李雅普诺夫函数来判断稳定性。虽然第二种方法由于不用求解稳态解得到了更广泛的应用，但是对于非线性系统而言，不存在构造李雅普诺夫函数的通用方法，而且对同一个问题可能构造出许多不同的李雅普诺夫函数，也可能很难构造出李雅普诺夫函数。因此，本书在判断单个稳态点的稳定性时采用李雅普诺夫第一方法。

3.3.1 李雅普诺夫判断方法

由于李雅普诺夫第一方法在稳态点将系统线性展开，所以首先介绍线性微分系统的稳定性判断方法。

对于线性微分方程组

$$\frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t}=a_{i1}x_1+a_{i2}x_2+\cdots+a_{in}x_n\quad(i=1,2,\cdots,n)\tag{3-6}$$

矩阵形式如下：

$$\dot{\boldsymbol{X}}=\boldsymbol{A}\boldsymbol{X}\tag{3-7}$$

其中$\boldsymbol{X}=[x_1\quad x_2\quad\cdots\quad x_n]^{\mathrm{T}}$为$n$维向量，$\boldsymbol{A}$为$(a_{ij})_{n\times n}$的矩阵，那么方程组的解为

$$\boldsymbol{X}=\boldsymbol{b}\cdot \mathrm{e}^{\boldsymbol{\Lambda}t}\tag{3-8}$$

其中$\boldsymbol{b}=[b_1\quad b_2\quad\cdots\quad b_n]^{\mathrm{T}}$为$n$维向量，$\boldsymbol{\Lambda}$是矩阵$\boldsymbol{A}$的特征值。由于可能出现特征值相同的情况，不同特征值的重数记为$n_1,n_2,\cdots,n_m$，这里指代数重数。

下面介绍几何重数，选取非奇异矩阵$\boldsymbol{P}$，使得$\boldsymbol{X}=\boldsymbol{P}\boldsymbol{Y}$。对$\boldsymbol{A}$做相似变换，同

题转化为$\dot{\boldsymbol{Y}}=\boldsymbol{P}^{-1}\boldsymbol{APY}=\boldsymbol{JY}$。由于 $\boldsymbol{J}$ 与 $\boldsymbol{A}$ 相似，因此，具有相同的特征值和重数。不妨设 $\boldsymbol{J}$ 为约当(Jordan)标准型，即

$$\boldsymbol{J}=\begin{bmatrix}\boldsymbol{J}_1 & \boldsymbol{0} & \cdots & \boldsymbol{0}\\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{J}_2 & \cdots & \boldsymbol{0}\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{0} & \cdots & \boldsymbol{J}_m\end{bmatrix} \tag{3-9}$$

其中非对角线上子矩阵的元素为 0，对角线上共有 m 个非零子矩阵，每个子矩阵也是 $n_i\times n_i(i=1,2,\cdots,m)$对角型分块矩阵，即

$$\boldsymbol{J}_i=\begin{bmatrix}\boldsymbol{J}_{i1} & \boldsymbol{0} & \cdots & \boldsymbol{0}\\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{J}_{i2} & \cdots & \boldsymbol{0}\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{0} & \cdots & \boldsymbol{J}_{i\alpha_1}\end{bmatrix}\quad(\alpha_i\leqslant n_i,i=1,2,\cdots,m) \tag{3-10}$$

其中子矩阵

$$\boldsymbol{J}_{ik}=\begin{bmatrix}\lambda_i & 1 & 0 & 0\\ 0 & \lambda_i & 1 & 0\\ 0 & 0 & & 1\\ 0 & 0 & 0 & \lambda_i\end{bmatrix}\quad(k=1,2,\cdots,\alpha_i) \tag{3-11}$$

称为对应特征值的约当块，且满足 $n_{i1}+n_{i2}+\cdots+n_{i\alpha_i}=n_i$。特征值 λ_i 共有 α_i 个约当块，其中 $1\leqslant\alpha_i\leqslant n_i$，$\alpha_i$ 称为几何重数。特别地，如果 $\alpha_i=n_i$，那么特征值 λ_i 的代数重数等于几何重数。

对于线性系统$\dot{\boldsymbol{X}}=\boldsymbol{AX}$：

(1) 如果 $\boldsymbol{A}$ 的所有特征值具有负实部，即负实根或者负实部的复根，则系统是稳定的。

(2) 如果特征值中有一个根有正实部，即正实根或者正实部的复根，则系统不稳定。

(3) 如果没有带正实部的根，但是有实部为零的单根，即零根或一对纯虚根，则系统的解是稳定的，但不是渐近稳定。

(4) 如果没有带正实部的根，但是有多重零根或多重虚根，此时每个重根的代数重数与几何重数相等，则系统为稳定的；如果至少有一个重根的几何重数小于代数重数，那么系统是不稳定的。

李雅普诺夫第一方法用于非线性的微分系统，通过坐标变换，将稳态点变换为零点，设微分方程为

$$\frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t}=f_i(x_1,x_2,\cdots,x_n)\quad(i=1,2,\cdots,n) \tag{3-12}$$

其中，$f_i(x_1,x_2,\cdots,x_n)$为 $x_i(i=1,2,\cdots,n)$的非线性函数，将 f_i 在稳态点处线性展开，记为

$$f_i(x_1,x_2,\cdots,x_n)=\sum_{i=1}^{n}a_{ij}x_j+X_i(x_1,x_2,\cdots,x_n) \tag{3-13}$$

其中 $\sum_{i=1}^{n}a_{ij}x_j$ 是一次近似项，$X_i(x_1,x_2,\cdots,x_n)$是高阶项。

李雅普诺夫第一方法的定理如下：

(1) 如果一次近似项的所有特征值都具有负实部，那么原非线性系统的稳态点是渐近稳定度，与高阶项无关。

(2) 如果一次近似项的特征值至少有一个具有正实部，那么原非线性系统是不稳定的，与高阶项无关。

(3) 如果一次近似项的有实部为零的特征值，而其余的特征值实部为负，那么原系统在稳态点的稳定性取决于高阶项，稳态点有可能稳定也有可能不稳定。

3.3.2 用奇异点判断系统的稳定性

相比于传统的李雅普诺夫方法计算每一个点的稳定性，本章使用一种基于奇异点分析的方法来判断化工系统稳态点的稳定性，这种方法只判断部分点的稳定性就可以迅速判断出系统的稳定特性。

如前所述，化工过程可以用动态方程(3-4)来表示，其中 $\boldsymbol{x}$ 是系统状态变量，$\boldsymbol{x}\in\mathbf{R}^n$，$\lambda$ 是可变化的参数。假设 $\boldsymbol{F_x}$ 为方程 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda)$的雅可比矩阵，$\boldsymbol{x}_0$ 为方程$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda)=\boldsymbol{0}$ 在 λ_0 处的系统的稳态解，即方程 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda_0)=\boldsymbol{0}$ 的解。那么当参数变化时，稳态解求解及稳定性判断的算法描述如下。

(1) 计算系统的稳态解。

求解不同 λ 值下的方程 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\lambda)=\boldsymbol{0}$ 的解 $\boldsymbol{x}$。

(2) 计算系统雅可比矩阵的奇异值。

对于每一个 λ 以及在该 λ 下的稳态解 $\boldsymbol{x}$，将它们代入 $\boldsymbol{F_x}$ 得到一个矩阵，判断矩阵 $\boldsymbol{F_x}$ 是否奇异，即矩阵是否满秩。如果矩阵奇异，那么记录下这个奇异点的数值 λ_s 和 $\boldsymbol{x}_s$。在奇异点附近系统的稳定性可能发生变化，根据这个特性，通过判断奇异点两侧的稳态解的稳定性就可以确定被奇异点划分的区域的稳定性。

(3) 将奇异值作为分界点，判断其两侧解的稳定性。

计算 λ_s 左右两侧的稳定性，确定不同区域的稳定性。

(4) 根据检验点的测试结果，划定稳定区域不同的稳定特性。

重复以上过程计算出所有的奇异点并且判断出奇异点两侧的稳定性。

详细的算法框图如图 3-3 所示。

微分方程组
计算出稳态解曲线
选择第一个稳态点
判断并标记该点稳定性
选择下一个稳态点
雅可比矩阵是否奇异
是
标记该点为奇异点
否
检测上一点是否奇异
否
该点稳定性与上一点相同
是
判断并标记该点稳定性
还有未判断的稳态点
是
否
结束

图 3-3　用奇异点判断稳定性算法框图

对于复杂的问题,使用同伦延拓法求解系统存在的稳态解。对于复杂的系统尝试使用该算法来解决问题。

3.4　案例一　发酵反应过程

3.4.1　发酵反应过程的数学模型

微生物发酵生产 1,3-丙二醇模型[12,13]如下,这是一个简化的模型,实际生

产过程需要考虑更多的因素。这里仅仅使用该模型说明系统的稳定性及其判断方法。

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} &= X(\mu - D) \\
\frac{\mathrm{d}C_s}{\mathrm{d}t} &= D(C_{s0} - C_s) - Xq_s \\
\frac{\mathrm{d}C_p}{\mathrm{d}t} &= Xq_p - DC_p
\end{aligned}
\tag{3-14}
$$

其中，

$$
\begin{aligned}
\mu &= \mu_{\max} \frac{C_s}{C_s + K_s}\left(1 - \frac{C_s}{C_s^*}\right)\left(1 - \frac{C_p}{C_p^*}\right) \\
q_s &= m_s + \frac{\mu}{Y_s^m} + \Delta q_s^m \frac{C_s}{C_s + K_s^*} \\
q_p &= m_p + Y_p^m \mu + \Delta q_p^m \frac{C_s}{C_s + K_p^*}
\end{aligned}
\tag{3-15}
$$

主要变量的含义：X 为菌浓度，C_s 为底物浓度，C_p 为产物浓度，D 为稀释速率。

为方便计算起见，无因次化结果如下：

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} &= x(u - d) \\
\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\tau} &= d(y_0 - y) - x\phi_1\left(\beta_1 + \gamma_1 u + \frac{y}{y + \alpha_1}\right) \\
\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}\tau} &= x\phi_2\left(\beta_2 + \gamma_2 u + \frac{y}{y + \alpha_2}\right) - zd \\
u &= \frac{y}{y + \alpha_3}(1 - y)(1 - z)
\end{aligned}
\tag{3-16}
$$

其中主要符号的含义：x 为无因次菌浓度，y 为无因次底物浓度，z 为无因次产物浓度，d 为无因次稀释速度，y_0 为无因次进料底物浓度。

3.4.2 稳态点的稳定性判断

首先计算稀释速度 $d=0.2$ 时，无因次产物浓度 z 随无因次进料的底物浓度 y_0 的变化关系，如图 3-4 所示，这里求出了该系统所有稳态解随参数变化的情况，在稳态解曲线上存在两个奇异点，它们是极限点(limit point)，用 LP 表示。

以下判断系统的稳定性。分析可知，该发酵反应体系中，稳态解的雅可比矩阵为 3 阶矩阵，有 3 个特征值。考虑到系统稳态点的稳定性与特征值的实部相关，我们绘制特征值实部随进料底物浓度的变化关系图，如图 3-5、图 3-6 所示，主要关注特征值实部在底物进料浓度逐渐改变过程时的正负变化情况。

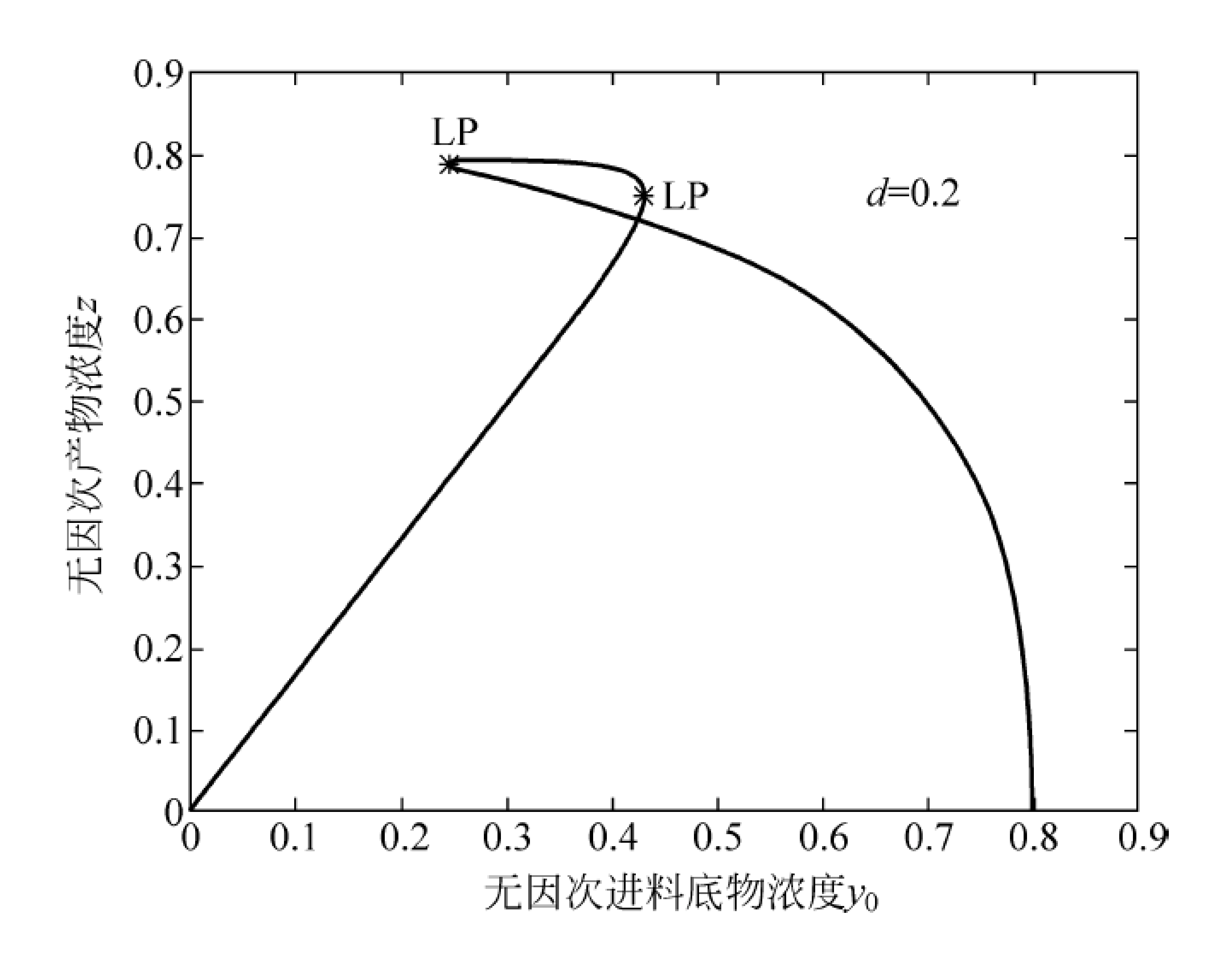


图 3-4　$d=0.2$ 时产物浓度随进料底物浓度的变化关系图

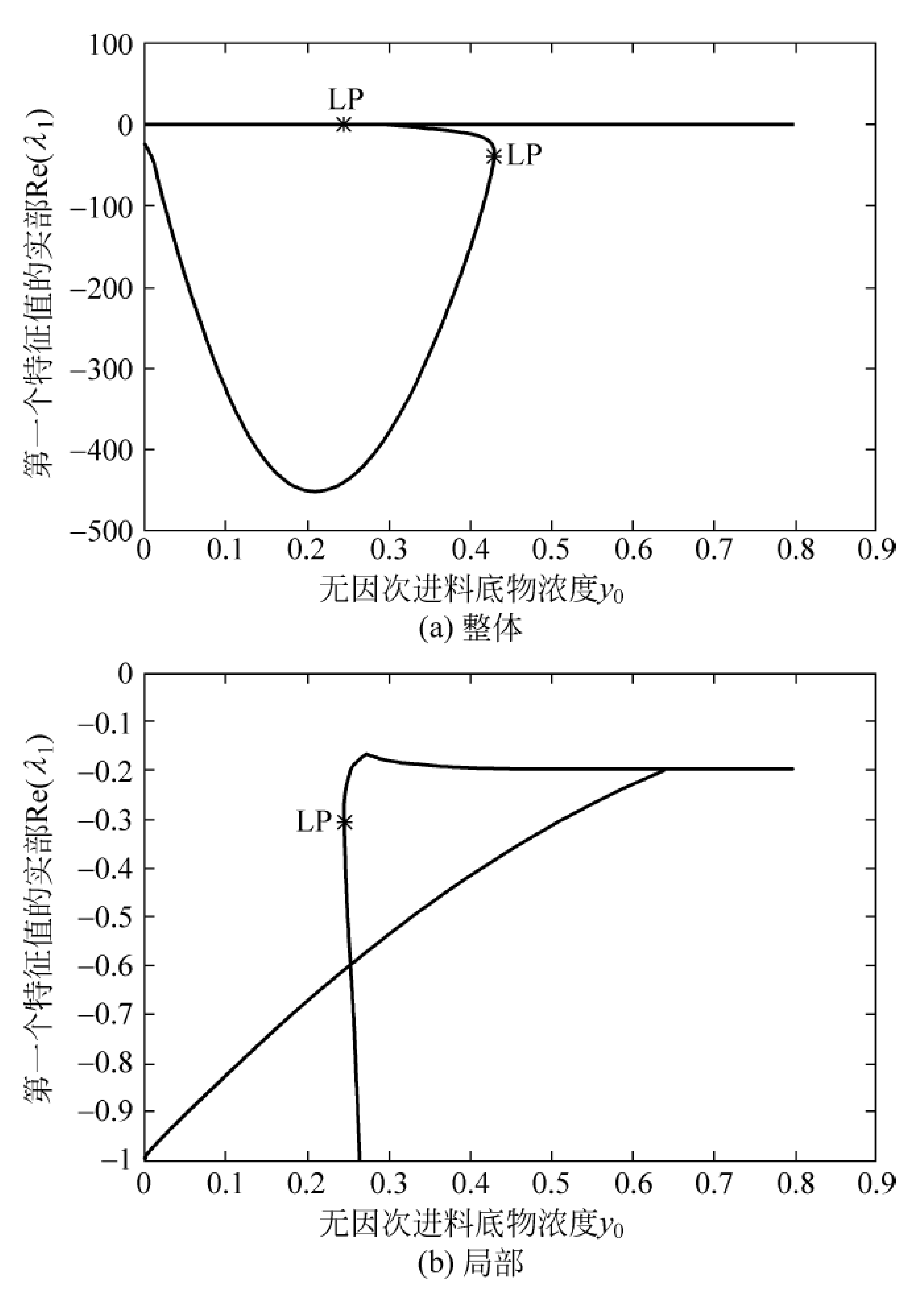


图 3-5　第一个特征值实部的变化曲线

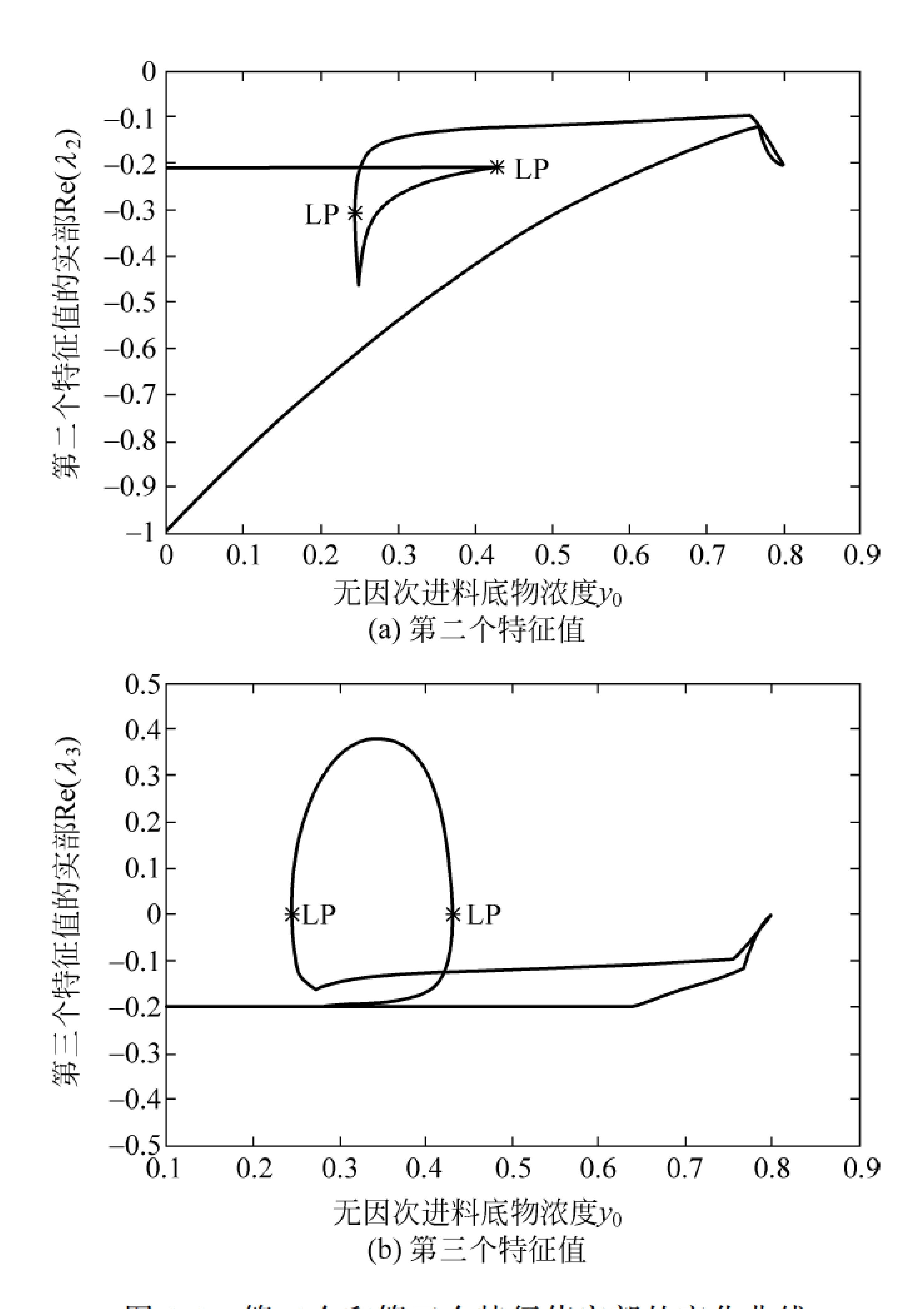


图 3-6　第二个和第三个特征值实部的变化曲线

由图 3-5 和图 3-6(a)可见，第一个和第二个特征值的实部在所有变化区域内均小于零，根据李雅谱诺夫第一方法判断可知，这两个特征值不对系统的稳定性产生决定性的影响。由图 3-6(b)可见，第三个特征值的实部在经过两个 LP 点时符号发生变化，当第三个特征值的实部小于零时，系统的三个特征值的实部都小于零，此时，对应系统的稳态解是稳定的。随着操作参数变化，稳态点对应的雅可比矩阵的特征值也逐渐变化，当第三个特征值的实部大于零时，系统的三个特征值中有一个大于零，对应的稳态点为不稳定。

由上述内容可知，系统的稳态点随操作参数的变化而变化，当参数经过奇异点后系统的稳态点的稳定性发生变化。奇异点将稳态解曲线划分为三段，这三段具有不同的稳定性。在这个例子中，三个特征值的奇异点是相关的，即特征值曲线都有两个奇异点，而且这两个奇异点对应的横坐标(操作变量)的数值

是相同的。同样，无因次产物浓度 z 随操作变量变化的曲线如图 3-4 所示，奇异点的数量以及对应的参数的数值与特征值曲线相同。因此，通过奇异点来划分稳定性区域在本质上也是根据特征值的情况来判断稳定性。

由以上分析可知，在图 3-4 中的各稳态解的稳定性如图 3-7 所示。稳态解被奇异点划分为三个区域，其中两个区域是稳定的，一个区域是不稳定的。

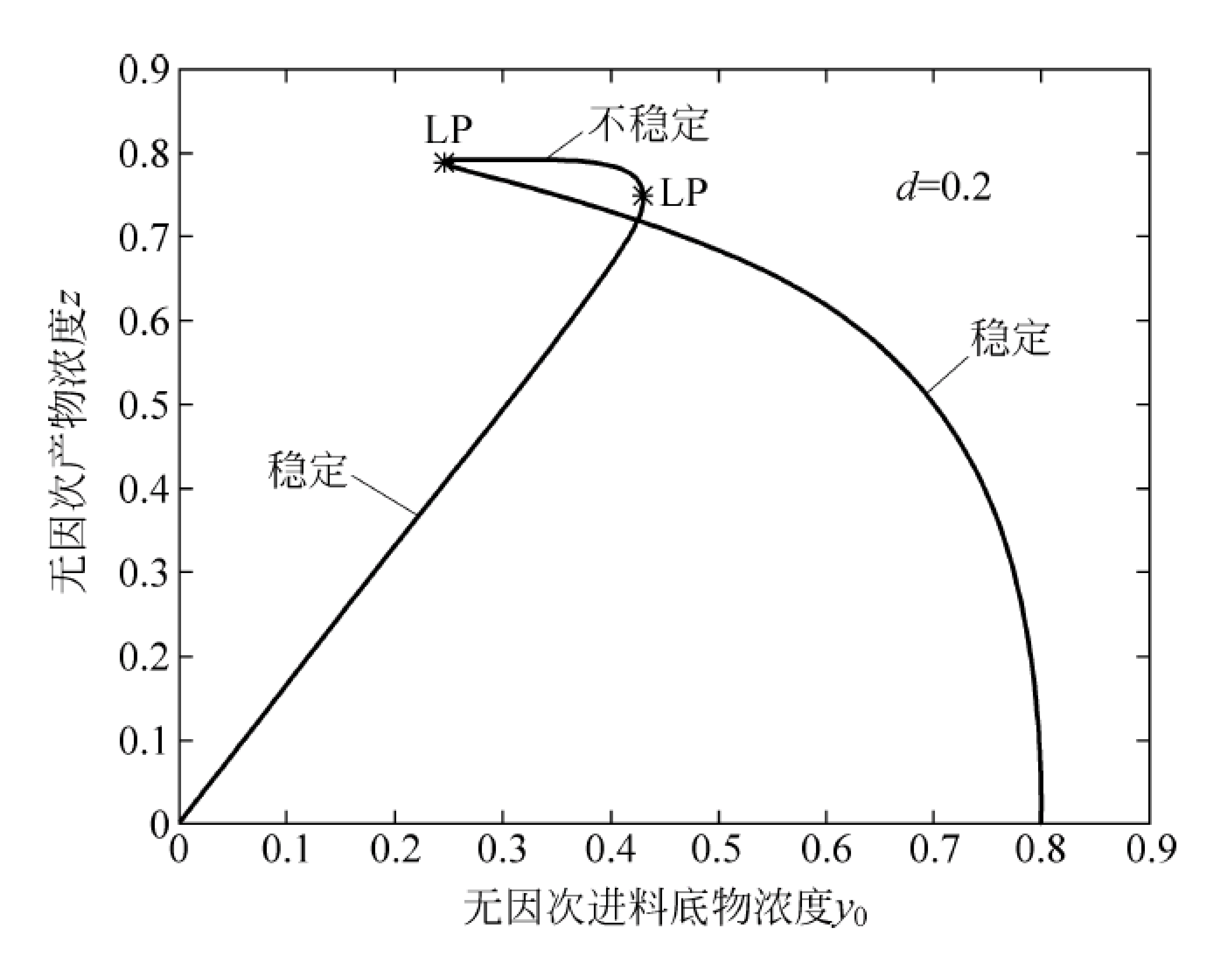


图 3-7　用奇异点划分稳定区域

3.4.3　不同操作条件下的稳定性区域划分

上小节分析了在稀释速率 $d=0.2$ 时，发酵系统中无因次产物浓度 z 随进料底物浓度 y_0 变化的稳态解的稳定性变化关系。

以下分别是在不同稀释速率下，当进料中底物浓度 y_0 逐渐改变以及产物浓度 z 不断变化时的系统稳态解的稳定性划分，其中的奇异点用 LP 表示。

由图 3-8 可以看到，在稀释速率 d 由 0.3 变化到 0.6 的过程中，系统的稳态点的稳定特性与 $d=0.2$ 时的情形类似，稳态解曲线被奇异点划分为三个区域，其中两个区域是稳定的，有一个区域是不稳定的。从上面的分析可以看到，用奇异点来划分系统的稳定性是一种方便快捷的方法。

在这个例子中，当确定稀释速率后，随着进料底物浓度的逐渐变化，系统的稳态解会发生变化，在有的区域只有一个稳态解，而在有的区域有多达三个稳态解。在有多个稳态解的区域，各个稳态点的稳定性也不相同。从计算结果中还可以看到，在不同的稀释速率下，发酵反应过程的产物浓度随底物进料浓度的变化趋势相同，稳态解的稳定性变化规律也相似。

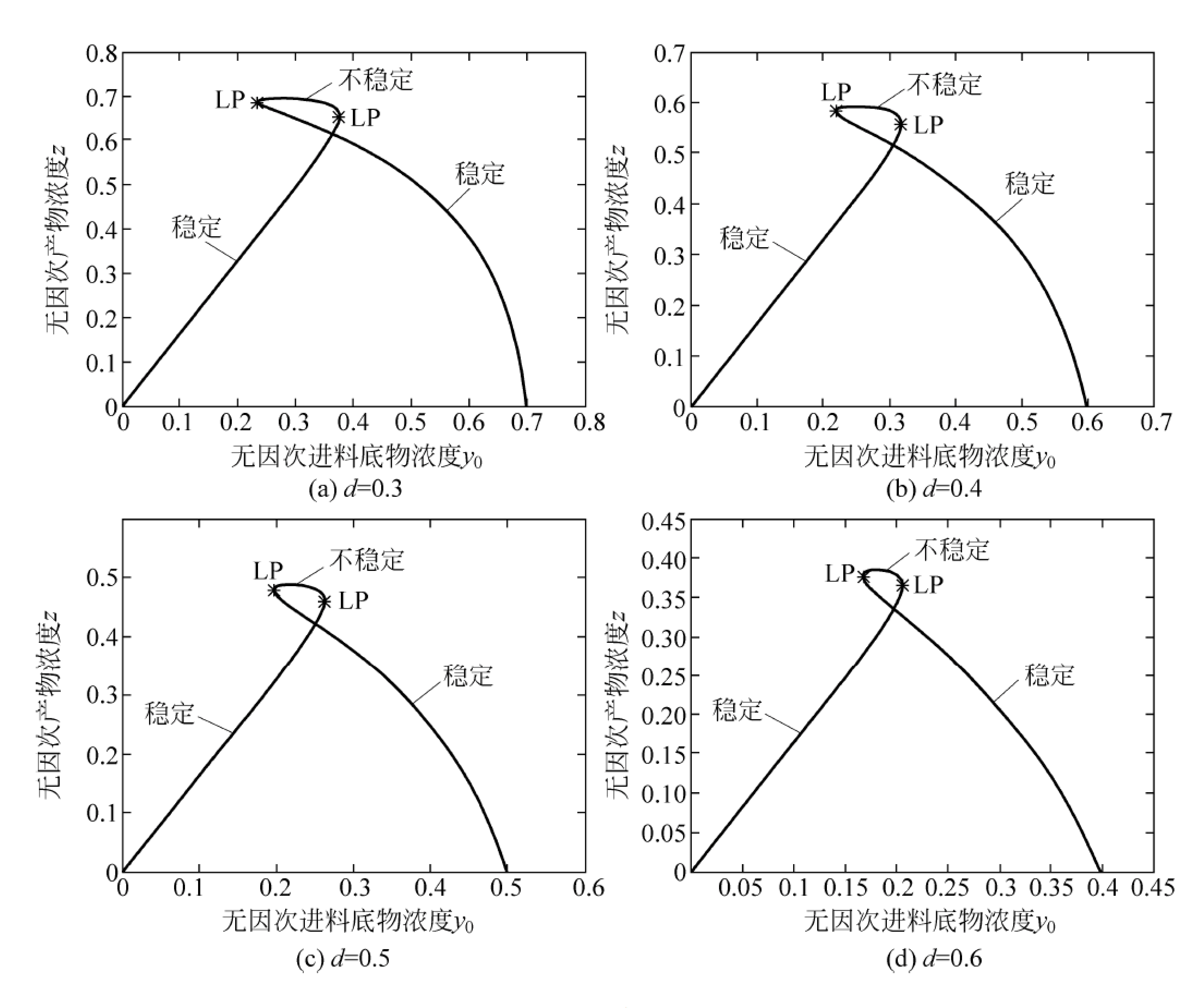


图 3-8 不同稀释速率时的稳定性分区

在这个例子中，在产物浓度最高的区域，系统的稳态点不是稳定的。因此，在这个发酵反应过程中，选择操作点时，需要在产物的转化率和系统的稳定性之间做出权衡，此时，选择操作点的问题可以转化为一个多目标优化问题来求解，在不同的约束条件和目标设定情况下，最终选择的操作点也会不同。

3.4.4 结果讨论

本节以发酵体系为例，详细阐述了如何使用奇异点来快速判断系统的稳态解的稳定性。首先求解系统的稳态解曲线，然后识别出系统的奇异点，由于在奇异点两侧系统的稳定性可能发生变化，因此，从被奇异点划分的稳态解的区域中选择若干稳态点就能够判断该区域的稳定性，这是由于稳态点在未穿过奇异点时系统的稳定性是相同的。

在本节计算分析中画出了系统的稳态点的雅可比矩阵的特征值的实部随操作参数的连续变化情况，通过分析特征值的变化规律，可以发现，系统的稳态

点在连续变化经过奇异点时稳定性确实发生了变化，初步说明本章提出的用奇异点将系统稳态解划分为不同区域，然后判断区域的稳定性的方法是一种快速判断系统稳态解的稳定性的有效方法。

3.5 案例二 苯乙烯聚合反应

聚苯乙烯是一种无色透明的热塑性的塑料，具有高于100℃的玻璃转化温度，因此适合于制作需要承受开水的温度的各种一次性容器，聚苯乙烯是一种重要的塑料产品，目前，我国每年消费的聚苯乙烯超过300万吨。

聚苯乙烯通过苯乙烯单体在催化剂的作用下聚合生产得到的。本节通过计算表明，苯乙烯聚合反应过程中存在多个稳态并且具有不同的稳定性，计算结果有助于深入理解苯乙烯聚合过程的特征。

3.5.1 苯乙烯聚合反应过程简介

苯乙烯聚合反应是一种常见的聚合反应，该反应发生在连续搅拌全混釜中，流程如图3-9所示。在苯乙烯聚合反应过程中，苯乙烯单体、引发剂以及溶剂连续加入全混釜反应器内，苯乙烯单体在催化剂的作用下，发生聚合反应生成聚苯乙烯，反应过程放出的热量通过夹套中的冷却介质带走。

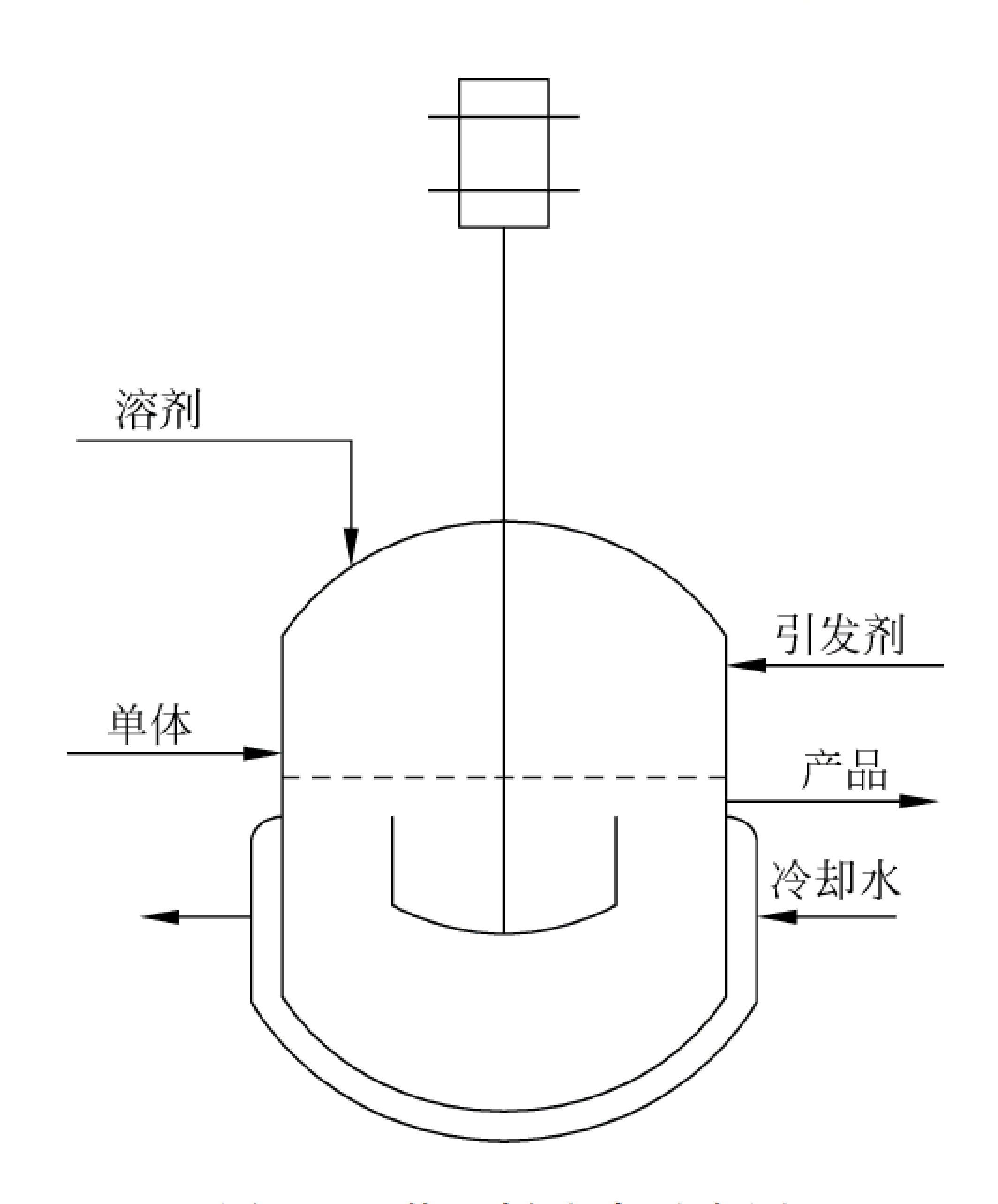


图3-9 苯乙烯聚合示意图

3.5.2 苯乙烯聚合过程的数学模型

文献[14～16]报道了一些关于苯乙烯聚合反应过程的研究工作，以下通过计算该过程中的稳态点并判断其稳定性，来验证本章提出的方法的有效性。

苯乙烯聚合反应过程的模型如式(3-17)所示，模型参数数值如表 3-1 所示。

$$k_d = A_d e^{-\frac{E_d}{RT}}$$

$$k_p = A_p e^{-\frac{E_p}{RT}}$$

$$k_t = A_t e^{-\frac{E_t}{RT}}$$

$$C_p = \sqrt{\frac{2fk_d C_I}{k_t}}$$

$$\frac{dC_I}{dt} = \frac{(F_I C_{If} - F_t C_I)}{V_{pr}} - k_d C_I$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{(F_m C_{Mf} - F_t C_M)}{V_{pr}} - k_p C_M C_p$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F_t(T_f - T)}{V_{pr}} + \frac{(-\Delta H)(F_m C_{Mf} - F_t C_M)}{\rho C_p} k_p C_M C_p - \frac{hA}{\rho C_p V}(T - T_c)$$

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{F_c(T_{cf} - T_c)}{V_c} + \frac{hA}{\rho_c C_{pc} V_c}(T - T_c) \tag{3-17}$$

表 3-1 聚苯乙烯模型参数及其数值

参数	数值	单位	参数	数值	单位
A_d	5.95×10^{14}	1/s	F_c	13.1×10^{-4}	m^3/s
A_t	1.25×10^{10}	1/s	f	0.6	
A_p	1.06×10^{8}	$kmol/(m^3 \cdot s)$	h_A	0.700	$J/(K \cdot s)$
C_{If}	0.5888	$kmol/(m^3 \cdot s)$	V_{pr}	3.0	m^3
C_I	0.0480	$kmol/(m^3 \cdot s)$	V_c	3.312	m^3
C_{Mf}	9.975	$kmol/(m^3 \cdot s)$	V	3.0	m^3
C_M	2.3331	$kmol/(m^3 \cdot s)$	T_f	306.71	K
E_d/R	14.897×10^3	K	T	354.9205	K
E_t/R	8.43×10^2	K	T_{cf}	294.85	K
E_p/R	3.557×10^3	K	T_c	316.2429	K
F_I	3×10^{-4}	m^3/s	ρC_p	360	$kJ/(m^3 \cdot K)$
F_m	10.5×10^{-4}	m^3/s	$\rho_c C_{pc}$	966.3	$kJ/(m^3 \cdot K)$
F_s	12.75×10^{-4}	m^3/s	ΔH	-1.67×10^4	kJ/kmol
F_t	26.25×10^{-4}	m^3/s			

主要符号说明见表 3-2。

表 3-2 符号及其说明

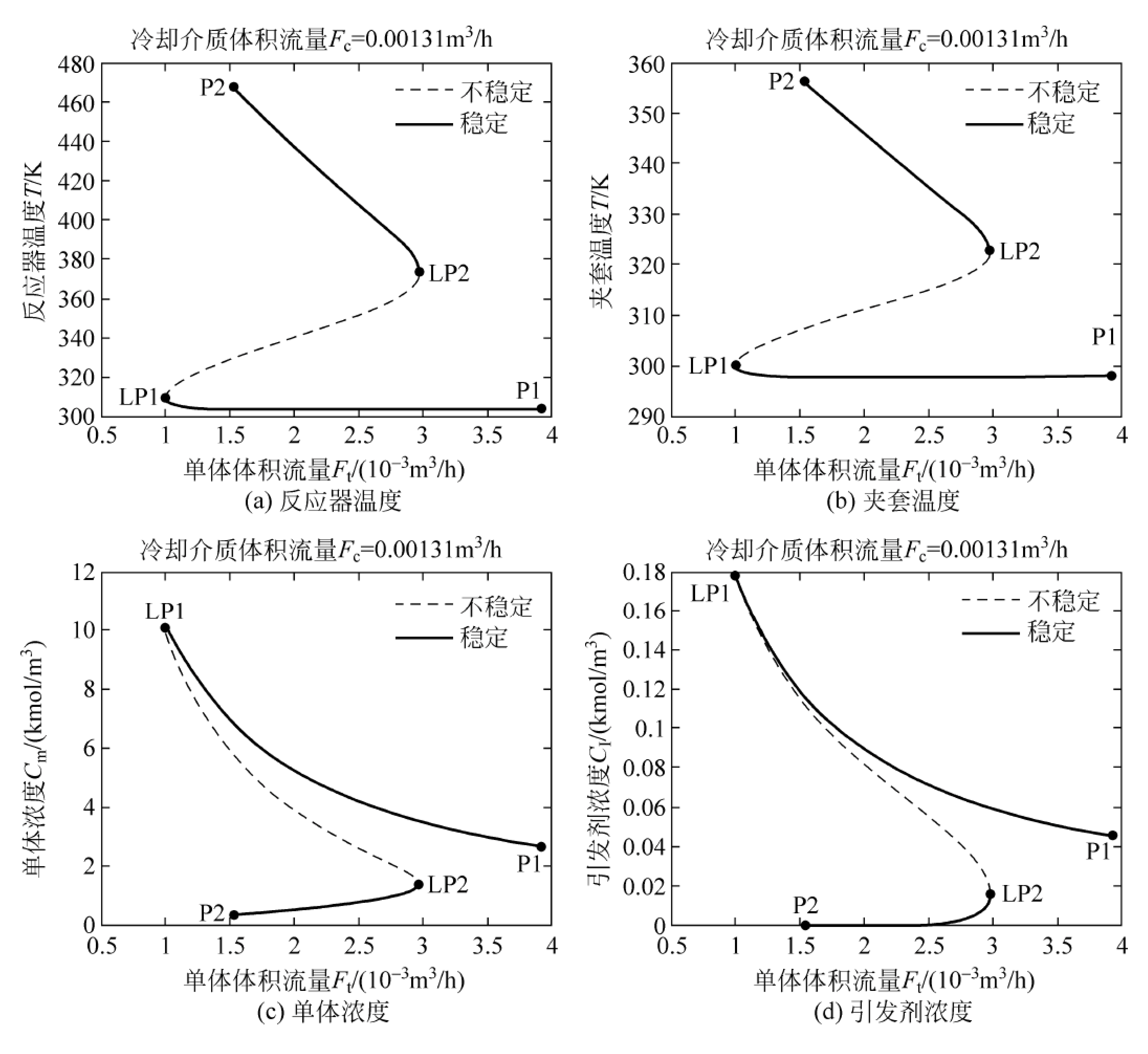
符号	含　义	单位	符号	含　义	单位
A	传热面积	m^2	k_t	链终止反应常数	L/(mol·s)
C_I	引发剂浓度	mol/L	R	气体的普适常数	J/(mol·K)
C_{If}	引发剂进料浓度	mol/L	t	时间	s
C_M	单体浓度	mol/L	T	反应器温度	K
C_{Mf}	单体进料浓度	mol/L	T_f	进料温度	K
C_p	反应混合物比热容	J/(g·K)	T_c	冷却夹套温度	K
C_{pc}	冷却介质比热容	J/(g·K)	T_{cf}	冷却介质进口温度	K
F	引发剂效率		V	反应器体积	L
ΔH_r	反应热	J/mol	V_c	冷却夹套体积	L
H	传热系数	kJ/(m^2·h·K)	ρ	反应混合物密度	g/L
k_d	引发剂分解常数	1/s	ρ_c	冷却介质密度	g/L
k_p	链增长反应常数	L/(mol·s)			

3.5.3　苯乙烯聚合过程的多稳态及其稳定性

本节计算了主要变量随单体进料流量变化时，系统的稳态解及其稳定特性，包括反应器温度随单体进料流量变化关系曲线，夹套温度随单体进料流量变化关系曲线，单体浓度随进料流量的变化关系曲线，以及引发剂浓度随单体进料流量的变化关系曲线。计算结果如图 3-10 所示，其中实线为稳定的稳态解，虚线为不稳定的稳态解，奇异点在图中用 LP 来标识，由计算结果可知系统稳态点的稳定性在奇异点两侧发生变化。由计算可知，苯乙烯聚合反应过程存在多稳态现象，而且稳态点的稳定性各不相同。

3.5.4　结果讨论

本节计算了苯乙烯聚合反应过程中的稳态解及其稳定性，比较计算结果与文献中报道可知，苯乙烯聚合反应过程的多稳态特性和稳定特性与文献报道是一致的，进一步说明本章提出的方法的有效性。



(a) 反应器温度

(b) 夹套温度

(c) 单体浓度

(d) 引发剂浓度

图 3-10　主要变量随单体进料流量变化关系

3.6　本章小结

化工过程由于非线性特征存在多个稳态解，一般情况下，这些稳态解的稳定性不尽相同。本章介绍了稳定性的概念和常用的判别方法，提出通过奇异点划分区域快速判断稳定性区域的方法，用一个发酵体系说明这种判断方法的有效性，接着分析了苯乙烯聚合反应的多稳态解及其稳定性。计算分析结果表明，化工过程中存在复杂的多稳态特性，而这些不同的稳态解又具有不同的稳定性。

参考文献

[1] 克劳尔.化工过程安全理论及应用[J]. 北京：化学工业出版社，2006.

[2] Seider W D，Brengel D D，Provost A M，Widagdo S. Nonlinear analysis in process design. Why overdesign to avoid complex nonlinearities？[J]Industrial & Engineering Chemistry Research，1990，29(5)：805-818.

[3] Kuhlmann A，Bogle D. Study on nonminimum phase behaviour and optimal operation [J]. Computers & Chemical Engineering，1997，21(Supplement 1)：S397-S402.

[4] Gritton K S，Seader J D，Lin W-J. Global homotopy continuation procedures for seeking all roots of a nonlinear equation[J]. Computers & Chemical Engineering，2001，25(7-8)：1003-1019.

[5] Jalali F，Seader J D，Khaleghi S. Global solution approaches in equilibrium and stability analysis using homotopy continuation in the complex domain[J]. Computers & Chemical Engineering，2008，32(10)：2333-2345.

[6] Wayburn T L，Seader J D. Homotopy continuation methods for computer-aided process design[J]. Computers & Chemical Engineering，1987，11(1)：7-25.

[7] Kiva V N，Alukhanova B M. Multiple steady states of distillation and its realisation[J]. Computers & Chemical Engineering，1997，21(Supplement 1)：S541-S546.

[8] Wang C J，Wong D S H，Chien I L，Shih R F，Wang S J，Tsai C S. Experimental investigation of multiple steady states and parametric sensitivity in azeotropic distillation [J]. Computers & Chemical Engineering，1997，21(Supplement 1)：S535-S540.

[9] Elnashaie S S E H，Grace J R. Complexity，bifurcation and chaos in natural and man-made lumped and distributed systems[J]. Chemical Engineering Science，2007，62(13)：3295-3325.

[10] 马天，汪守宏.非线性演化方程的稳定性与分歧[M]. 现代数学基础丛书. 北京：科学出版社，2007.

[11] Seydel R，Hlavacek V. Role of continuation in engineering analysis[J]. Chemical Engineering Science，1987，42(6)：1281-1295.

[12] Xiu Z L，Zeng A P，Deckwer W D. Multiplicity and stability analysis of microorganisms in continuous culture：Effects of metabolic overflow and growth inhibition[J]. Biotechnology and bioengineering，1998，57(3)：251-261.

[13] Meel A，D S W. Game theoretic approach to multiobjective designs：Focus on inherent safety[J]. AIChE Journal，2006，52(1)：228-246.

[14] Maaz Mahmood，Prashant Mhaskar. Enhanced stability regions for model predictive control of nonlinear process systems[J]. AIChE Journal，2008，54(6)：1487-1498.

[15] Hidalgo P，Brosilow C. Nonlinear model predictive control of styrene polymerization at

unstable operating points[J]. Computers & Chemical Engineering, 1990, 14(4-5): 481-494.

[16] Russo L, Bequette B. Operability of chemical reactors: multiplicity behavior of a jacketed styrene polymerization reactor[J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(1): 27-45.

第 4 章

稳定稳态点的稳定性的量化及其应用

4.1 引言

化工过程的稳定性对于实际生产十分重要，为了提高系统的稳定性，需要在设计阶段就考虑如何充分提高系统的稳定性。在上一章的内容中，我们研究了定性判断系统稳定性的方法，为了更好地研究系统的稳定性，例如，对于多个稳定的稳态操作点，如何评价这些操作点的稳定性的优劣，本章我们对这个问题进行初步的尝试，通过分析稳定的稳态操作点遇到扰动后的响应特征，来定量研究稳定的稳态操作点的特性，主要包括：稳定的稳态操作点能够承受的最大的扰动范围；稳定的稳态点在扰动后回复到之前操作点的速率。

4.2 稳定稳态操作点稳定性的表征

关于稳定性方面的研究工作，主要集中在研究控制体系中开环系统的稳定性，其中应用最广泛的方法是李雅谱诺夫稳定性判断方法。

4.2.1 稳定稳态点所能承受的最大扰动范围

稳定的稳态点在遇到小的扰动之后，会回复到之前的稳态值。但是当扰动逐渐增大，增大到某一个特定值时，稳定的稳态点就无法再回复到之前的稳定的稳态点，即超出了稳定稳态点的吸引域，动态系统无法再收敛到稳定的稳态点。通过研究化工过程稳定的稳态解能够承受的扰动范围，我们可以提出抗扰

动能力指数，定量描述稳定解对于扰动的承受能力。

稳定稳态点的扰动范围的一种计算方法如下所述。

系统的稳定性[1]与系统的稳态解有关。对于系统方程$\begin{cases}\dfrac{d\boldsymbol{x}}{dt}=\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\alpha)\\ \boldsymbol{x}(0)=\boldsymbol{x}^*+\Delta\boldsymbol{x}\end{cases}$，已知$\boldsymbol{x}^*$是系统的稳态解，$\Delta\boldsymbol{x}$是小的扰动，此时，如果常微分方程的解$\boldsymbol{x}(t)$满足$\lim\limits_{t\to\infty}\boldsymbol{x}(t)=\boldsymbol{x}^*$的条件，那么$\boldsymbol{x}(t)$是稳定的解，相应对的$\boldsymbol{x}^*$是一个稳定的稳态解，否则$\boldsymbol{x}^*$就不是一个稳定的稳态解。

对于稳定的稳态解，当扰动在一定范围内时，随着时间的推移系统能够回复到稳态解。这里扰动的范围用稳态解的比率γ来表示，即$\Delta\boldsymbol{x}=\gamma\boldsymbol{x}^*$，在此扰动下对应的初值$\boldsymbol{x}(0)=\boldsymbol{x}^*+\Delta\boldsymbol{x}=(1+\gamma)\boldsymbol{x}^*$，通过调整扰动的大小，当扰动超出某一范围时系统不再收敛，那么就可以得到稳定的稳态点能够承受的扰动范围$\gamma\in[a,b]$，计算能够承受的扰动下限的算法如图4-1所示，计算能够承受的扰动上限的算法与此类似。这个范围可用于描述当前的稳定的稳态点的抗扰动能力。

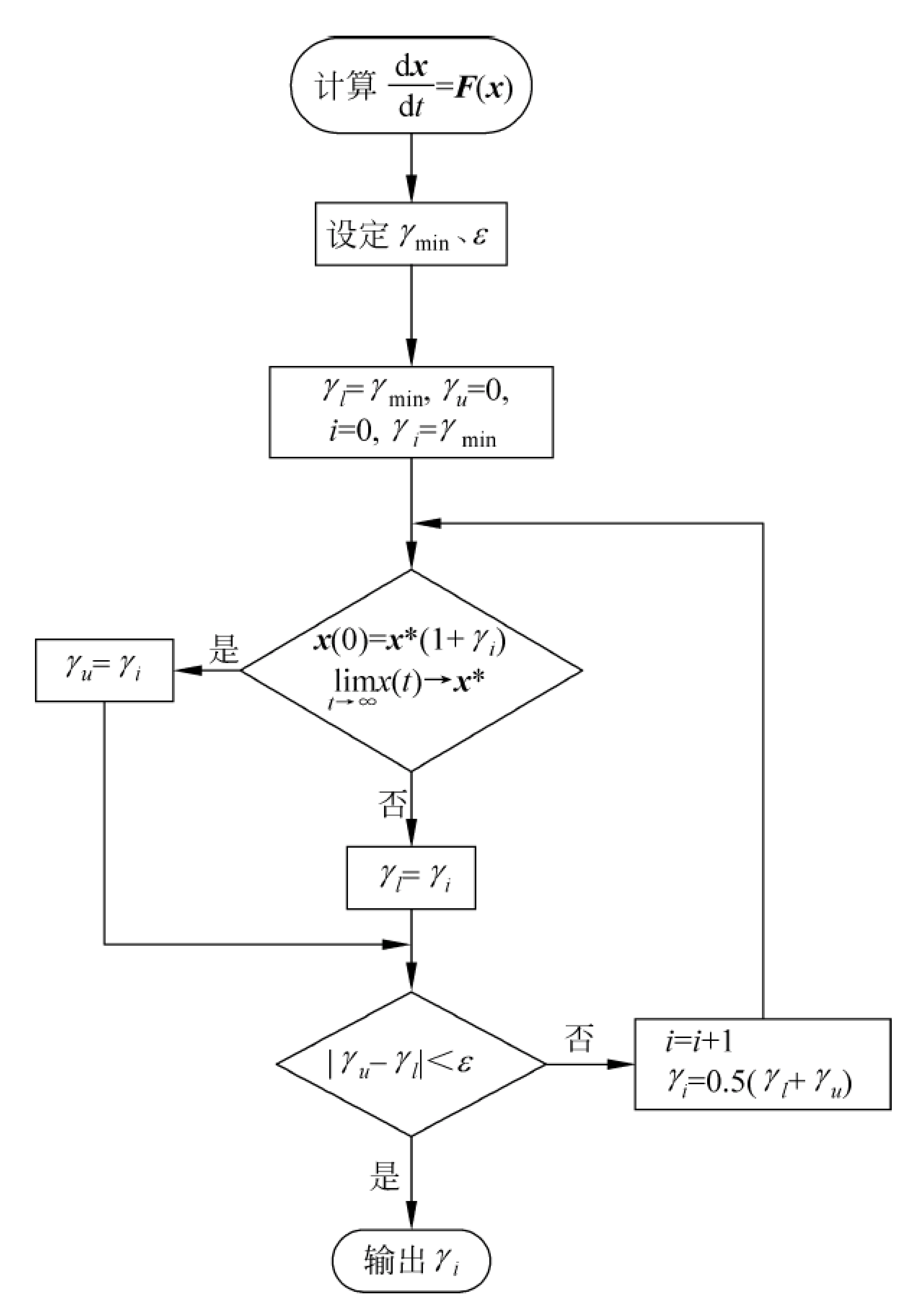


图 4-1　计算能够承受的扰动下限的算法示意图

以下通过两个具体的实例来说明稳定稳态点能够承受的最大扰动范围。

4.2.1.1 发酵反应过程

这里首先以上一章提到的微生物发酵反应过程为例，详细说明不同稳定稳态点的稳定性。发酵反应过程的模型[2,3]如下：

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t}=X(\mu-D)$$

$$\frac{\mathrm{d}C_s}{\mathrm{d}t}=D(C_{s0}-C_s)-Xq_s$$

$$\frac{\mathrm{d}C_p}{\mathrm{d}t}=Xq_p-DC_p$$

其中

$$\mu=\mu_{\max}\frac{C_s}{C_s+K_s}\left(1-\frac{C_s}{C_s^*}\right)\left(1-\frac{C_p}{C_p^*}\right)$$

$$q_s=m_s+\frac{\mu}{Y_s^m}+\Delta q_s^m\frac{C_s}{C_s+K_s^*}$$

$$q_p=m_p+Y_p^m\mu+\Delta q_p^m\frac{C_s}{C_s+K_p^*}$$

主要变量的含义：X 为菌浓度，C_s 为底物浓度，C_p 为产物浓度，D 为稀释速率。

为方便计算起见，进行无因次化，结果如下：

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau}=x(u-d)$$

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\tau}=d(y_0-y)-x\phi_1\left(\beta_1+\gamma_1u+\frac{y}{y+\alpha_1}\right)$$

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}\tau}=x\phi_2\left(\beta_2+\gamma_2u+\frac{y}{y+\alpha_2}\right)-zd$$

$$u=\frac{y}{y+\alpha_3}(1-y)(1-z)$$

其中主要符号的含义：x 为无因次菌浓度，y 为无因次底物浓度，z 为无因次产物浓度，d 为无因次稀释速度，y_0 为无因次进料的底物浓度。

当稀释速度 $d=0.3$ 时，无因次产物浓度 z 随无因次进料的底物浓度 y_0 的变化关系如图 4-2 所示。虽然图 4-2 中的点 A、B、C、D、E 都是稳定的稳态点，但是它们对于扰动的承受能力并不相同。

表 4-1 列出了具体的计算结果，其中 Lower Bound 和 Upper Bound 分别为稳定的稳态点能够承受的最大的负向扰动和正向扰动，表中 LB_X（$X=A$、B、C、D、E）表示对于点 X 具有物理意义的最大的负向扰动，UB_X 表示对于点 X 具有

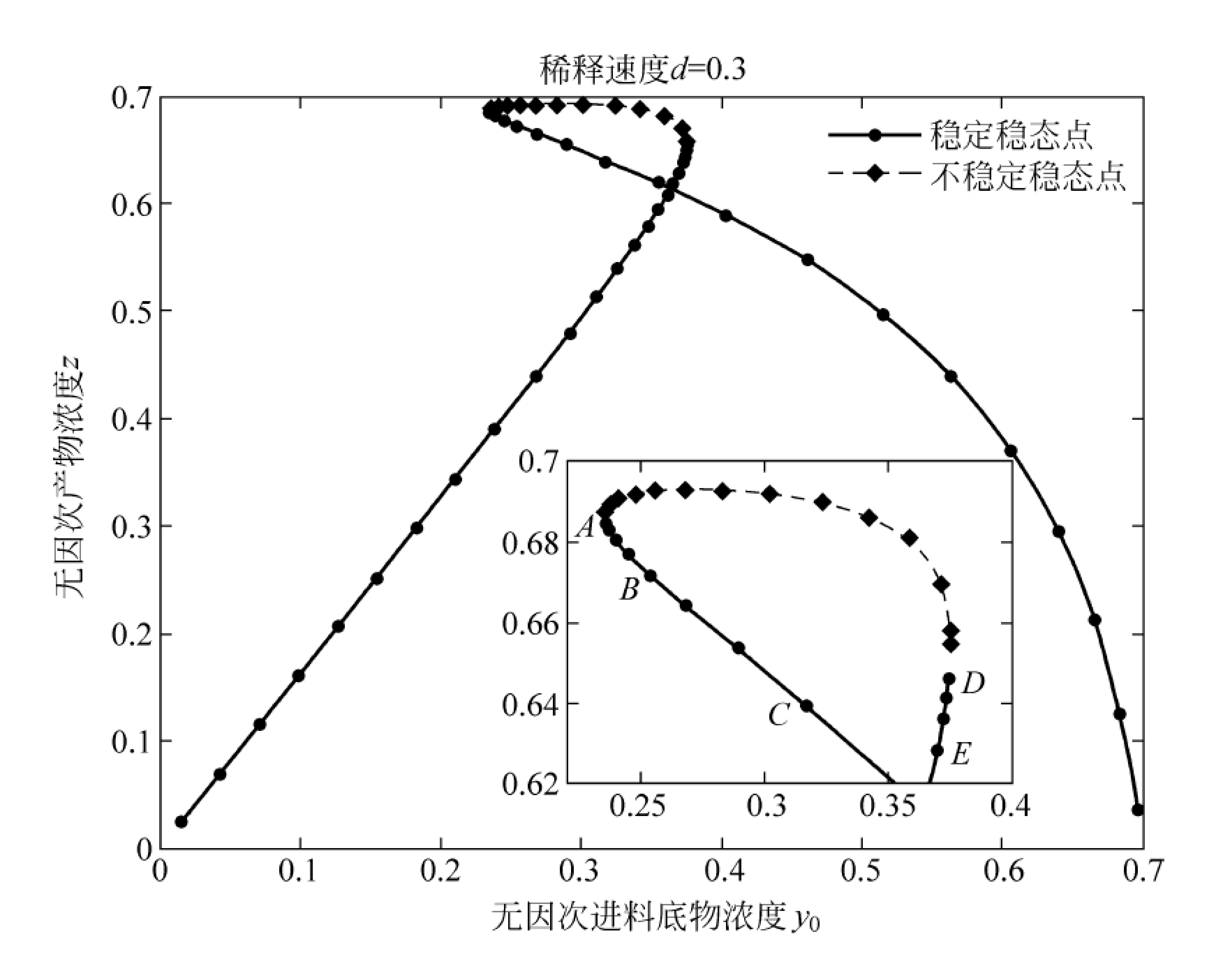


图 4-2　产物浓度随进料底物浓度的变化关系图

物理意义的最大正向扰动。对于无因次浓度，在这个例子中某个稳定的稳态点在 LB_X 的扰动下扰动后浓度的初值为 0，同样，在 UB_X 的扰动下浓度的初值为 1。

表 4-1　稳态点数值及其收敛范围

操　作　点	y_0	z	下　　界	上　　界
A	0.236	0.685	−0.05	UB_A
B	0.254	0.672	−0.5	UB_B
C	0.318	0.639	LB_C	UB_C
D	0.375	0.646	LB_D	0.04
E	0.370	0.628	LB_E	0.11

计算表明，当 y_0 小于 0.2 或者大于 0.4 时，对于有效的扰动，即当初值 $z(0)\in[0,1]$时，稳定的稳态解都是收敛的。

当 y_0 大于 0.2 小于 0.4 时，稳定的稳态解被不稳定的稳态解划分为两部分，这两部分的抗扰动能力如图 4-3 所示。

从图 4-3 中可以看到，稳定的稳态点对于不同方向的扰动的承受能力不尽相同，当稳态点靠近不稳定区域时稳定的稳态解的抗扰动能力减弱。

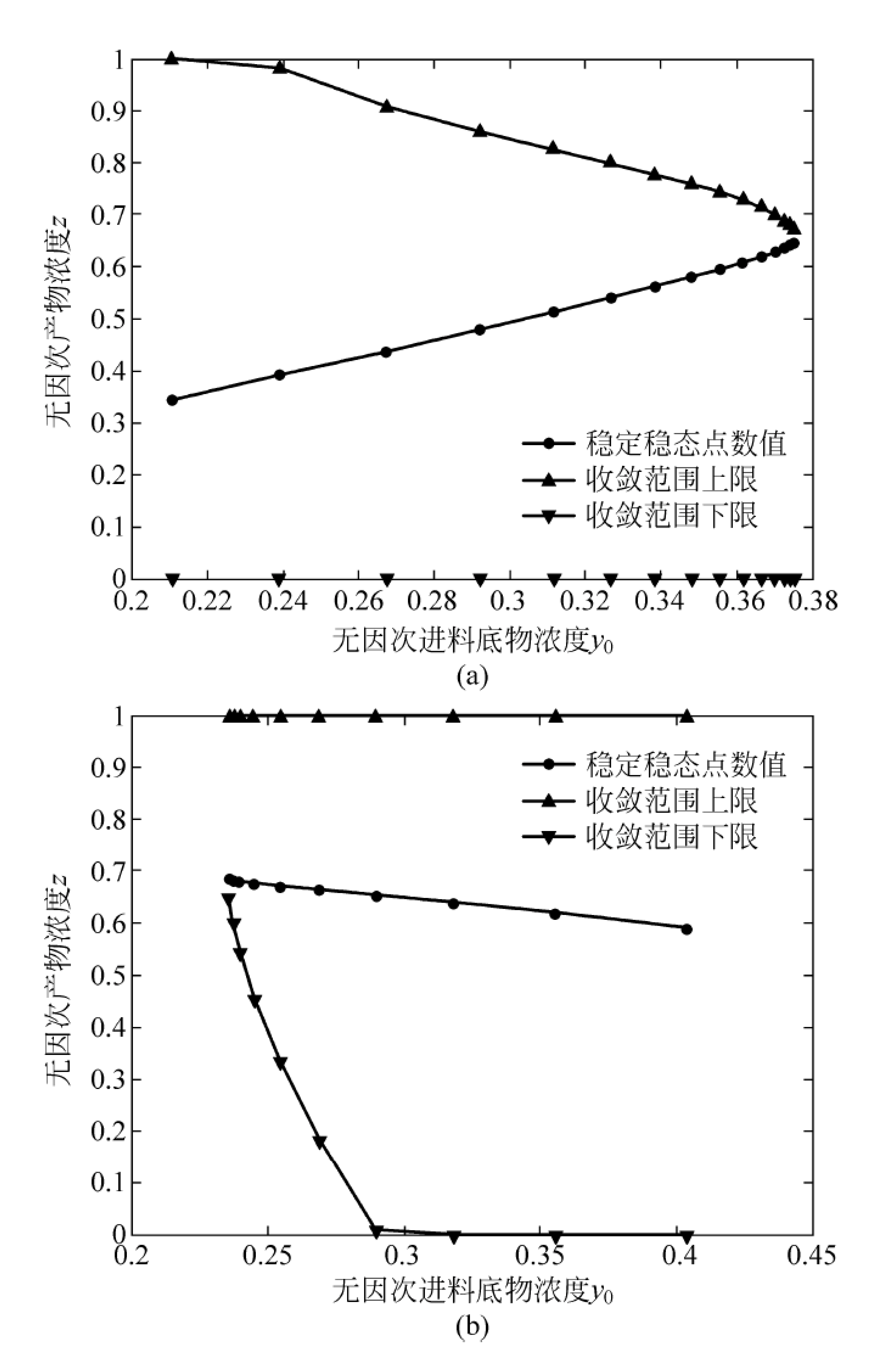


图 4-3 产物浓度随进料底物浓度变化时能够承受的扰动范围

4.2.1.2 甲基丙烯酸甲酯反应体系

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是一种重要的化工原料。一种典型的甲基丙烯酸甲酯聚合反应过程[4,5]流程如图 4-4 所示。

对于自由基聚合反应聚合过程,动力学方程假设如下:

链引发过程

$$I \xrightarrow{k_0} 2R$$

$$M + R \xrightarrow{k_r} P_1$$

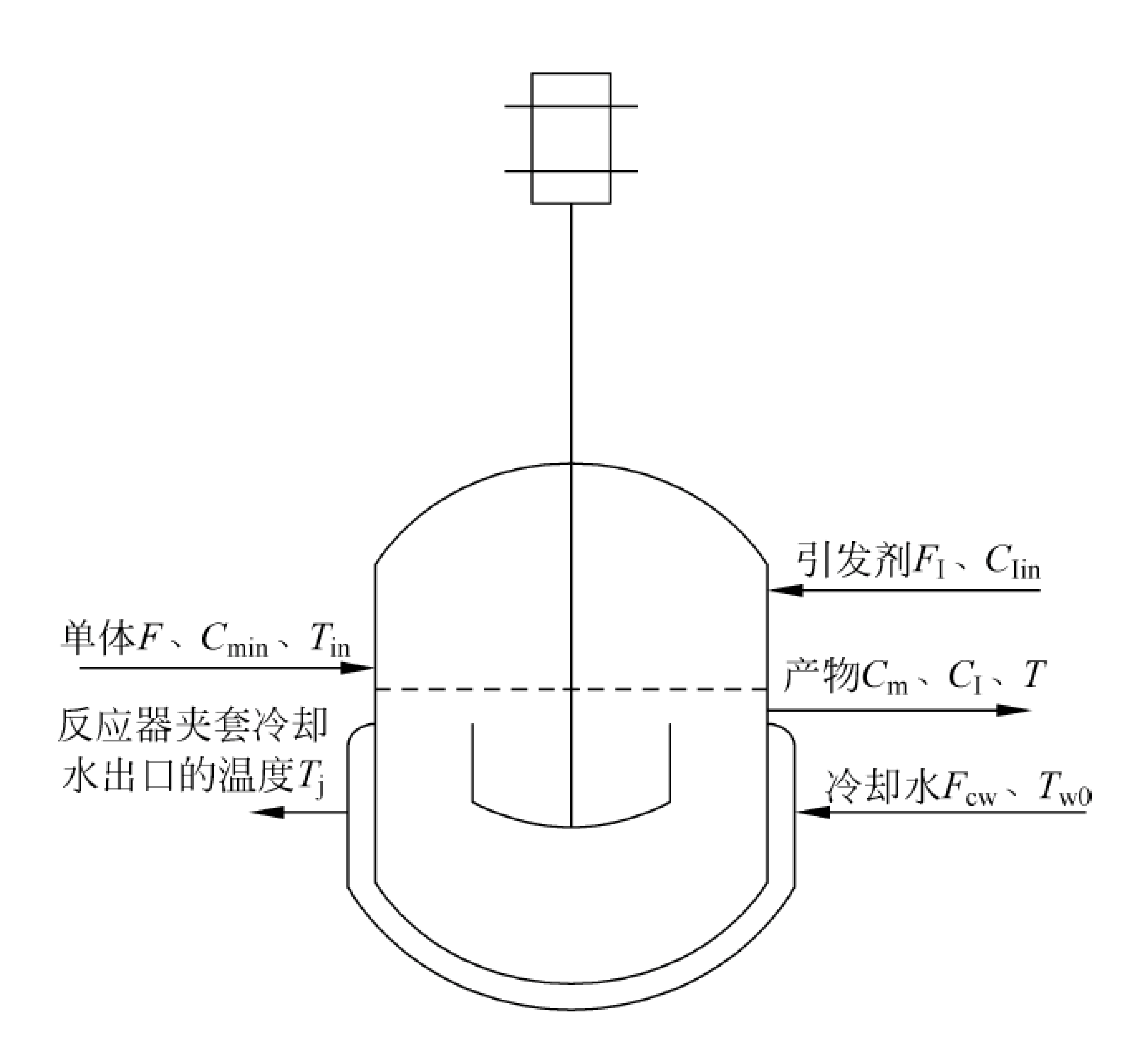


图 4-4　甲基丙烯酸甲酯聚合反应流程示意图

链增长过程

$$P_i + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}$$

链转移过程

$$P_i + M \xrightarrow{k_{fm}} P_i + D_i$$

偶合终止过程

$$P_i + P_j \xrightarrow{k_{tc}} D_{i+j}$$

歧化终止过程

$$P_i + P_j \xrightarrow{k_{td}} D_i + D_j$$

其中 I、P、M、R 和 D 分别代表引发剂、聚合物、单体、自由基和停止聚合的产物。

反应过程的模型由 6 个常微分方程组成，如下所示：

$$\frac{dC_m}{dt} = -(k_p + k_{fm})C_m P_0 + \frac{F(C_{min} - C_m)}{V}$$

$$\frac{dC_I}{dt} = -k_I C_I + \frac{F_I C_{Iin} - F C_I}{V}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\Delta H k_p C_m}{\rho C_p} P_0 - \frac{UA}{\rho C_p V}(T - T_j) + \frac{F(T_{in} - T)}{V}$$

$$\frac{dD_0}{dt} = (0.5k_{tc} + k_{td})P_0^2 + k_{fm} C_m P_0 - \frac{FD_0}{V}$$

$$\frac{dD_1}{dt} = M_m(k_p + k_{fm})C_m P_0 - \frac{FD_1}{V}$$

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{F_{cw}(T_{w0} - T_j)}{V_0} + \frac{UA(T - T_j)}{\rho_w C_{pw} V_0}$$

其中

$$P_0 = \sqrt{\frac{2f^* C_I k_I}{k_{td} + k_{tc}}}$$

$$k_r = A_r e^{\frac{-E_r}{RT}}, \quad r = p, fm, I, td, tc$$

其中的参数数值如表 4-2 所示。

表 4-2　MMA 聚合过程的参数值

变量	数值	单位	变量	数值	单位
F	1.0	m^3/h	M_m	100.12	kg/kmol
F_I	0.0032	m^3/h	f^*	0.58	—
F_{cw}	0.1588	m^3/h	R	8.314	kJ/(kmol·K)
C_{min}	6.4678	$kmol/m^3$	$-\Delta H$	57800	kJ/kmol
C_{Iin}	8.0	$kmol/m^3$	E_p	1.8283×10^4	kJ/kmol
T_{in}	350	K	E_I	1.2877×10^5	kJ/kmol
T_{w0}	293.2	K	E_{fm}	7.4478×10^4	kJ/kmol
U	720	$kJ/(h\cdot K\cdot m^2)$	E_{tc}	2.9442×10^3	kJ/kmol
A	2.0	m^2	E_{td}	2.9442×10^3	kJ/kmol
V	0.1	m^3	A_p	1.77×10^9	$m^3/(kmol\cdot h)$
V_0	0.02	m^3	A_I	3.792×10^{18}	1/h
ρ	866	kg/m^3	A_{fm}	1.0067×10^{15}	$m^3/(kmol\cdot h)$
ρ_w	1000	kg/m^3	A_{tc}	3.8228×10^{10}	$m^3/(kmol\cdot h)$
C_p	2.0	kJ/(kg·K)	A_{td}	3.1457×10^{11}	$m^3/(kmol\cdot h)$
C_{pw}	4.2	kJ/(kg·K)			

对于甲基丙烯酸甲酯聚合生产过程的稳态操作点，反应器温度随单体体积流量变化关系如图 4-5 所示，从图中可以看到，在该过程中存在多组稳态解，不同的稳态解具有不同的稳定性。图中的实线为稳定的稳态操作点，虚线为不稳定的稳态操作点。

针对稳态点进行扰动范围的计算，同时引入正向和负向的扰动，记录在扰动下稳定的稳态点的收敛状态，图 4-5 中的曲线被不稳定区域划分为三部分，这三部分稳定的稳态点能够承受的扰动范围如图 4-6 所示。

由图 4-6 可知，稳定的稳态点在正向和负向的抗扰动能力不尽相同，当稳态点由稳定变为不稳定的过程中，能够承受的扰动范围也迅速缩小到零，这与不稳定的稳态点的性质相一致。

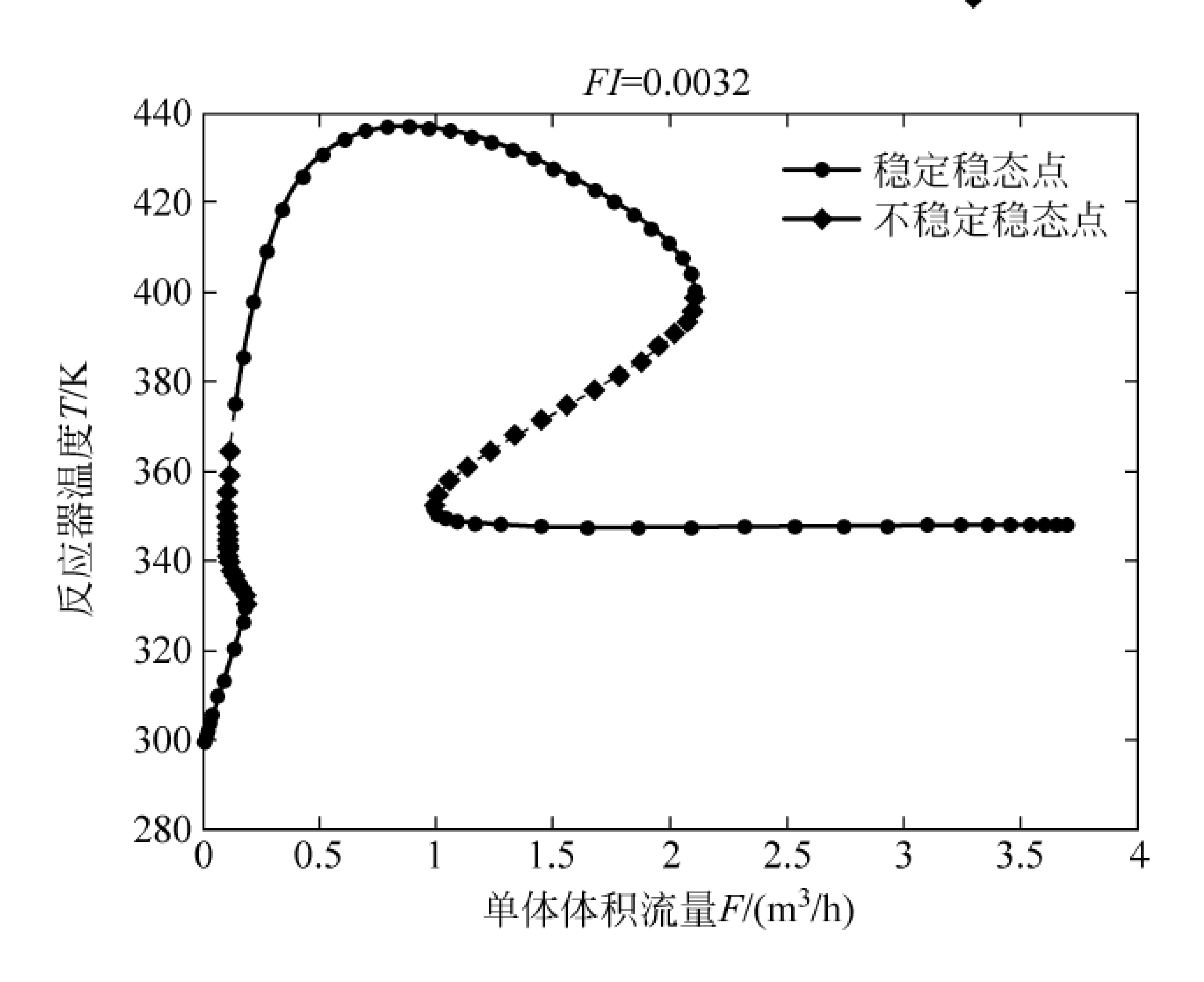


图 4-5 反应器温度随单体体积流量变化关系

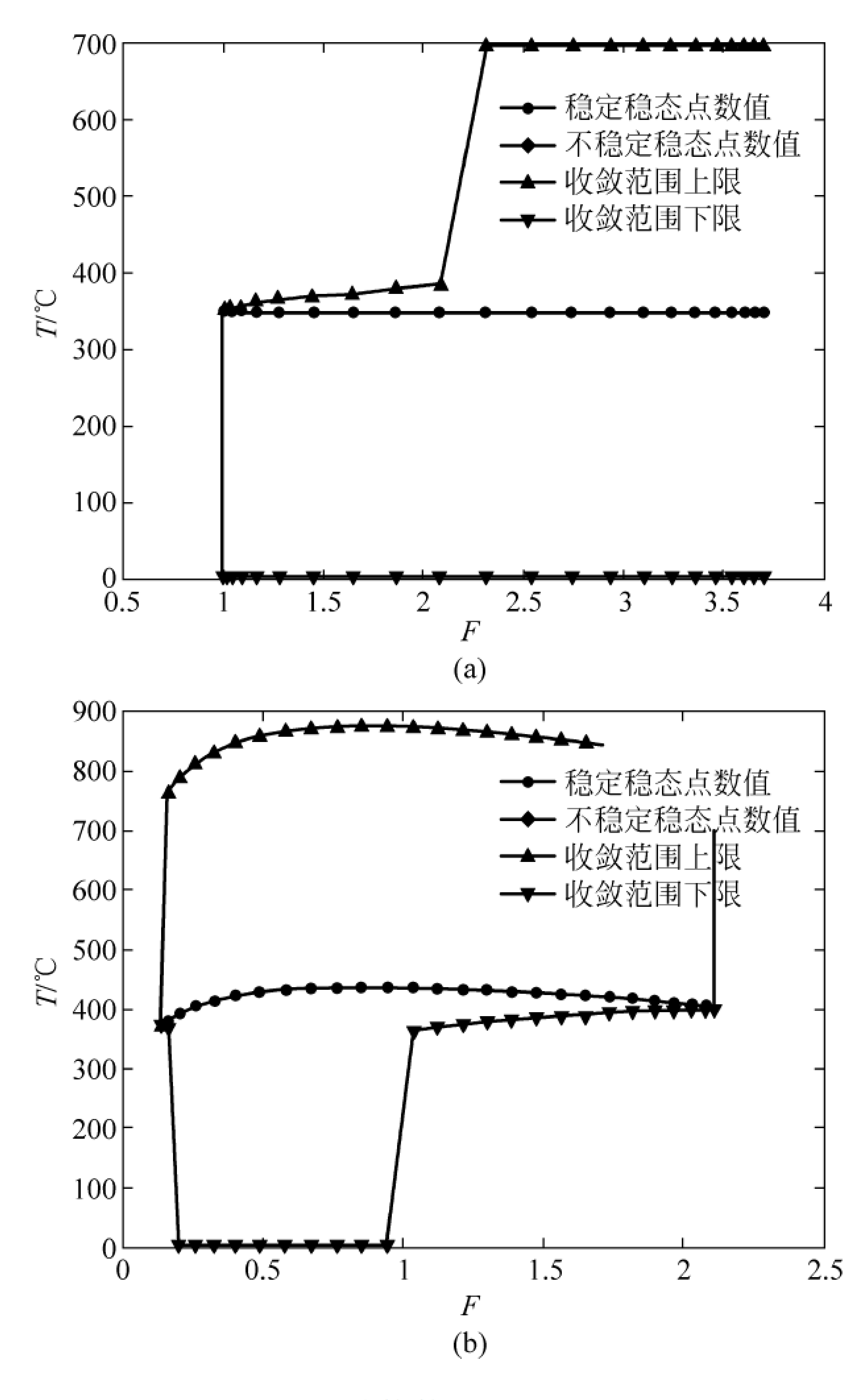
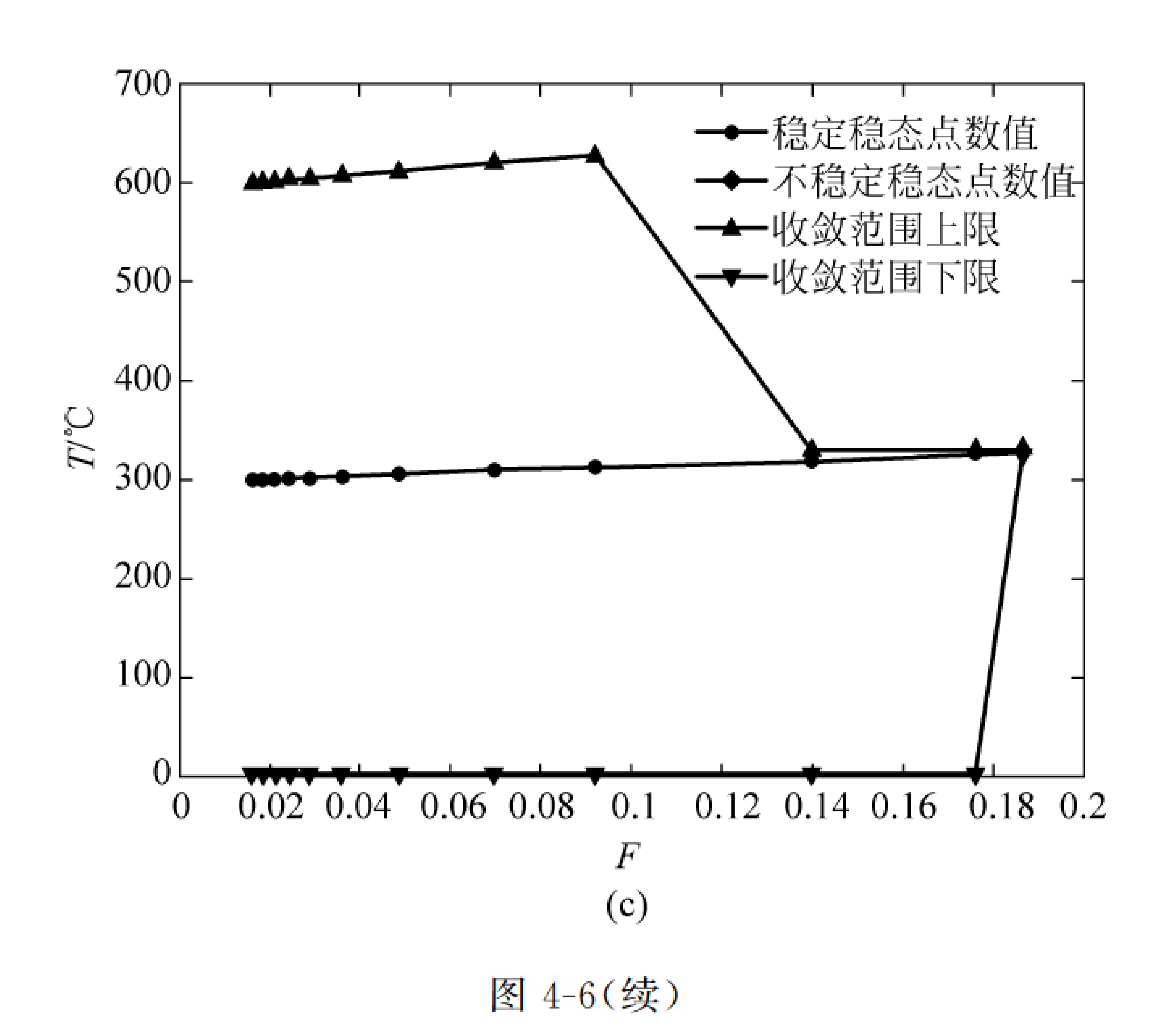


图 4-6 反应器温度随单体体积流量变化时的抗扰动范围



(c)

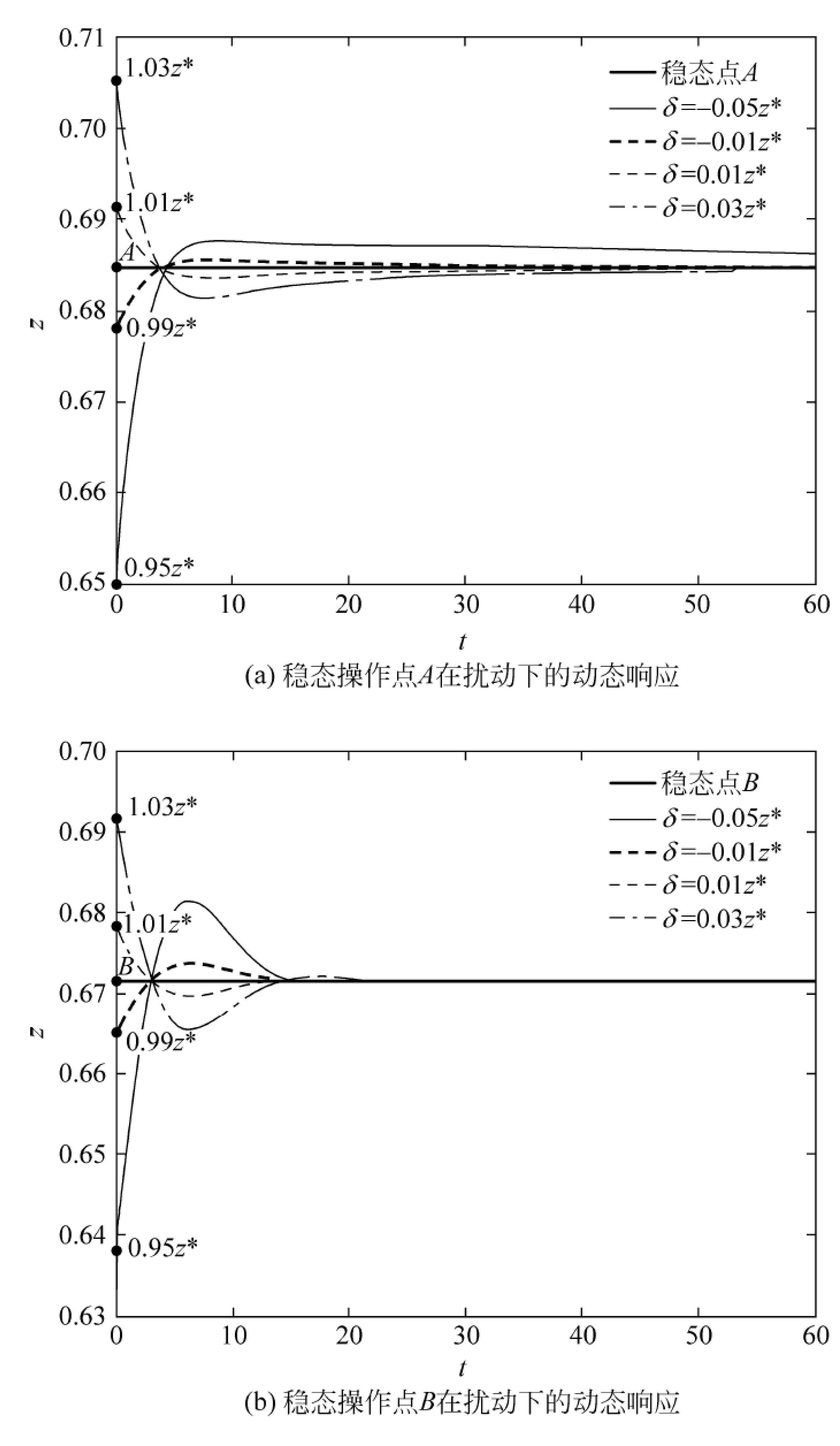
图 4-6(续)

综上所述，由于化工过程自身的复杂性存在多稳态解的现象，稳态解又有稳定和非稳定之分，为了设计本质安全化的化工过程，稳定的稳态点是优先选择的操作点，但是，稳定的稳态点并不能在任何扰动下都保持稳定，即在瞬间扰动过后能够回复到稳态点，稳定的稳态点对于扰动的承受能力是不同的。以上通过两个例子计算说明对于存在多稳态区域的稳定的稳态点，其能够承受扰动的能力并不相同，即稳定的稳态操作点能够承受的扰动范围以及对于某个方向的扰动的承受能力也不同。

4.2.2　稳定稳态点在扰动下的收敛速率

除了能够承受的最大扰动范围不同外，稳定的稳态点在遇到扰动时，回复到之前稳态点的速率也不相同。对于发酵过程的稳态解曲线，如图 4-2 所示，即使距离相近的稳态操作点[5] A 和 B，在不同扰动下的回复速率也不相同，如图 4-7 所示。

从图 4-7 中可以看到，虽然稳定的稳态操作点 A 和 B 操作条件很接近，但是在遇到扰动时，回复到之前稳定操作点所需要的时间差别很大。在化工过程设计中，优先考虑扰动后回复速率较快的操作点，作为设计方案选择的操作点。



(a) 稳态操作点A在扰动下的动态响应

(b) 稳态操作点B在扰动下的动态响应

图 4-7　不同稳定的稳态点在扰动下的回复速率

4.3　稳定稳态操作点的稳定性量化表征

上一节从稳定的稳态点的两方面，定性表征了稳态操作点的稳定性的大小。在化工过程设计中，需要定量比较不同的稳定的稳态操作点的特性。因此，需要对化工过程中稳定的稳态操作点特性的两方面因素进行量化表征。

4.3.1　稳定稳态点所能承受的最大扰动范围的量化表征

对于化工过程动态方程，

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}) \\ \boldsymbol{x}(0) = \boldsymbol{x}^* + \Delta\boldsymbol{x} \end{cases}$$

其中 $\boldsymbol{x}^*$ 是系统稳定的稳态解，$\Delta\boldsymbol{x}$ 是系统遇到的扰动。对于某个分量的扰动，稳定稳态点所能承受的最大扰动范围量化表征的一种构造方法为

$$\mathrm{RI}_i = \frac{\max(\Delta x_i^+) + \max(\Delta x_i^-)}{x_i^*}, \quad i = 1,2,\cdots,n$$

其中 $\Delta x_i^+ \leqslant x_i^*$，$\Delta x_i^- \leqslant x_i^*$，$\Delta x_i^+$ 和 Δx_i^- 分别是系统在该分量方向所能够承受的最大的正向扰动和系统所能够承受的最大的负向扰动。系统的 RI 用各分量最小值来描述，即 $\mathrm{RI}=\min(\mathrm{RI}_i)$。

这种构造方法，通过量化的数值表征了稳定的稳态点的所能够承受的最大的扰动范围，充分考虑了能够承受的正向及负向扰动的大小相对于自身数值大小的比例，可以初步用来比较不同稳定稳态点能够承受扰动范围的特性。

下面详细介绍收敛速率的量化表征方法构造。

4.3.2　稳定稳态点在扰动下的收敛速率的量化表征

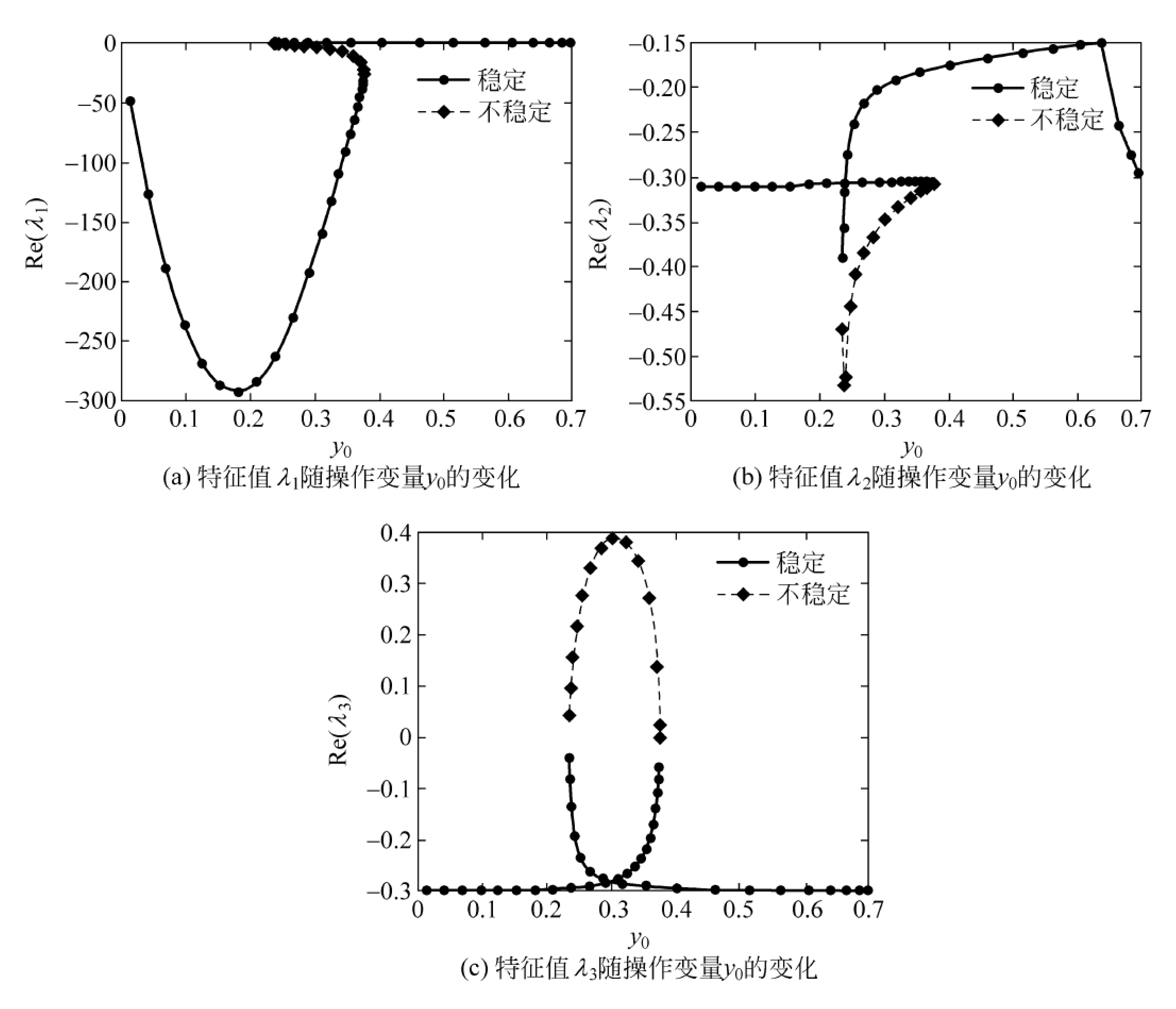
众所周知，对于化工过程的动态系统，稳态点的稳定性通过该点雅可比矩阵特征值的分布情况来判断。如果所有特征值都在负半平面，那么系统就是稳定的；如果至少有一个点落在右半平面，那么系统是不稳定的。这是定性判断系统稳定性的方法，这里构造定量判断稳定性的方法。对于稳定的稳态点，所有的特征值的实部都小于零，综合考虑所有的特征值的实部，构造稳定性指标如下：

$$\mathrm{SI} = \frac{\prod_{i=1}^{n} \lambda_i}{\sum_{i=1}^{n} \prod_{j=1,j\neq i}^{n} \lambda_j}$$

其中 λ_i 是系统的雅可比矩阵的特征值。

下面来验证这种构造方法的有效性。对于厌氧发酵体系，系统雅可比矩阵的特征值分布如图 4-8 所示。

从图 4-8 中看到，系统的特征值能够定性判断出稳态点的稳定性，比较稳定点收敛速率的大小需要使用量化的稳定性指标。



(a) 特征值λ_1随操作变量y_0的变化

(b) 特征值λ_2随操作变量y_0的变化

(c) 特征值λ_3随操作变量y_0的变化

图 4-8　特征值随操作变量 y_0 的变化

稳定性指标和特征值的实部如表 4-3 所示。

表 4-3　稳态点的特征值及收敛速率指标

序号	y_0	z	Re(λ_1)	Re(λ_2)	Re(λ_3)	SI
1	0.236	0.685	−0.391	−0.391	−0.042	−0.0343
2	0.24	0.681	−0.317	−0.317	−0.136	−0.0731
3	0.254	0.672	−0.241	−0.241	−0.236	−0.0799
4	0.29	0.654	−0.203	−0.203	−0.278	−0.0744
5	0.356	0.619	−0.183	−0.183	−0.292	−0.0697
6	0.461	0.547	−0.168	−0.168	−0.297	−0.0655
7	0.564	0.438	−0.157	−0.157	−0.299	−0.0622
8	0.64	0.295	−0.150	−0.150	−0.299	−0.0600
9	0.685	0.126	−0.020	−0.276	−0.300	−0.0178

续表

序号	y_0	z	$\mathrm{Re}(\lambda_1)$	$\mathrm{Re}(\lambda_2)$	$\mathrm{Re}(\lambda_3)$	SI
10	0.236	0.687	−0.471	−0.471	0.044	US*
11	0.241	0.69	−0.704	−0.524	0.155	US
12	0.256	0.692	−1.358	−0.410	0.275	US
13	0.284	0.693	−2.557	−0.366	0.369	US
14	0.324	0.69	−5.345	−0.334	0.381	US
15	0.359	0.681	−10.643	−0.316	0.270	US
16	0.376	0.658	−23.495	−0.308	0.022	US
17	0.375	0.646	−31.587	−0.307	−0.060	−0.0502
18	0.373	0.636	−38.982	−0.307	−0.109	−0.0804
19	0.367	0.618	−53.846	−0.306	−0.170	−0.1090
20	0.356	0.594	−76.729	−0.306	−0.218	−0.1271
21	0.339	0.561	−110.475	−0.306	−0.253	−0.1382
22	0.311	0.513	−160.942	−0.306	−0.277	−0.1450
23	0.267	0.438	−229.978	−0.306	−0.291	−0.1491
24	0.211	0.344	−283.583	−0.308	−0.297	−0.1510
25	0.155	0.252	−287.580	−0.309	−0.299	−0.1518
26	0.099	0.161	−236.460	−0.310	−0.300	−0.1522
27	0.043	0.07	−126.688	−0.311	−0.300	−0.1523

US*：Unstable，因为至少有一个实部大于零。

以下通过计算来验证收敛速率指标的正确性。收敛速率是指在扰动下，系统回复到之前稳定稳态点的速率。从图4-2中可以看到，稳定的稳态操作点A(0.236，0.685)和B(0.254，0.672)的距离很近，但是它们的稳定性差异较大。A点的收敛速率指数SI＝−0.0343，而B点的收敛速率指数SI＝−0.0799，从定义可知，B点的收敛速率大于A点，也就是说在遇到扰动之后，B点的操作点能够更快地回复到之前的操作点。图4-7显示的A点和B点在扰动下回复的动态响应曲线也说明这一点，对于不同的扰动，操作点A回复到之前操作点所用的时间大于操作点B所用的时间。

图4-7显示的结果只是定性地表征出稳定稳态操作点中A点和B点在遇到扰动时不同的回复速率。为了更准确地表征稳定稳态点的收敛速率，我们用数学函数来描述收敛过程所用的时间，进而反映出收敛速率的大小。对于化工过程动态系统，当允许的误差ε给定，确定判定时间长度Δt，收敛时间可以用下式来表示：

$$\min\ t_0$$
$$\text{s.t.}\ \frac{\int_{t_0}^{t_0+\Delta t}\|\boldsymbol{x}(t)-\boldsymbol{x}^*\|\,\mathrm{d}t}{\Delta t}\leqslant\varepsilon\|\Delta\boldsymbol{x}\|$$
$$t_0\geqslant 0$$

对于这个优化问题，目标函数是最小的时间，约束函数表示当误差小于特定时间的要求。对于式中满足要求的最小的时间，就是稳定的稳态操作点 $\boldsymbol{x}^*$ 在扰动下的收敛时间，它的数值大小能够反映 $\boldsymbol{x}^*$ 在遇到扰动时的收敛速率，具体的物理含义可以从图 4-9 看出。

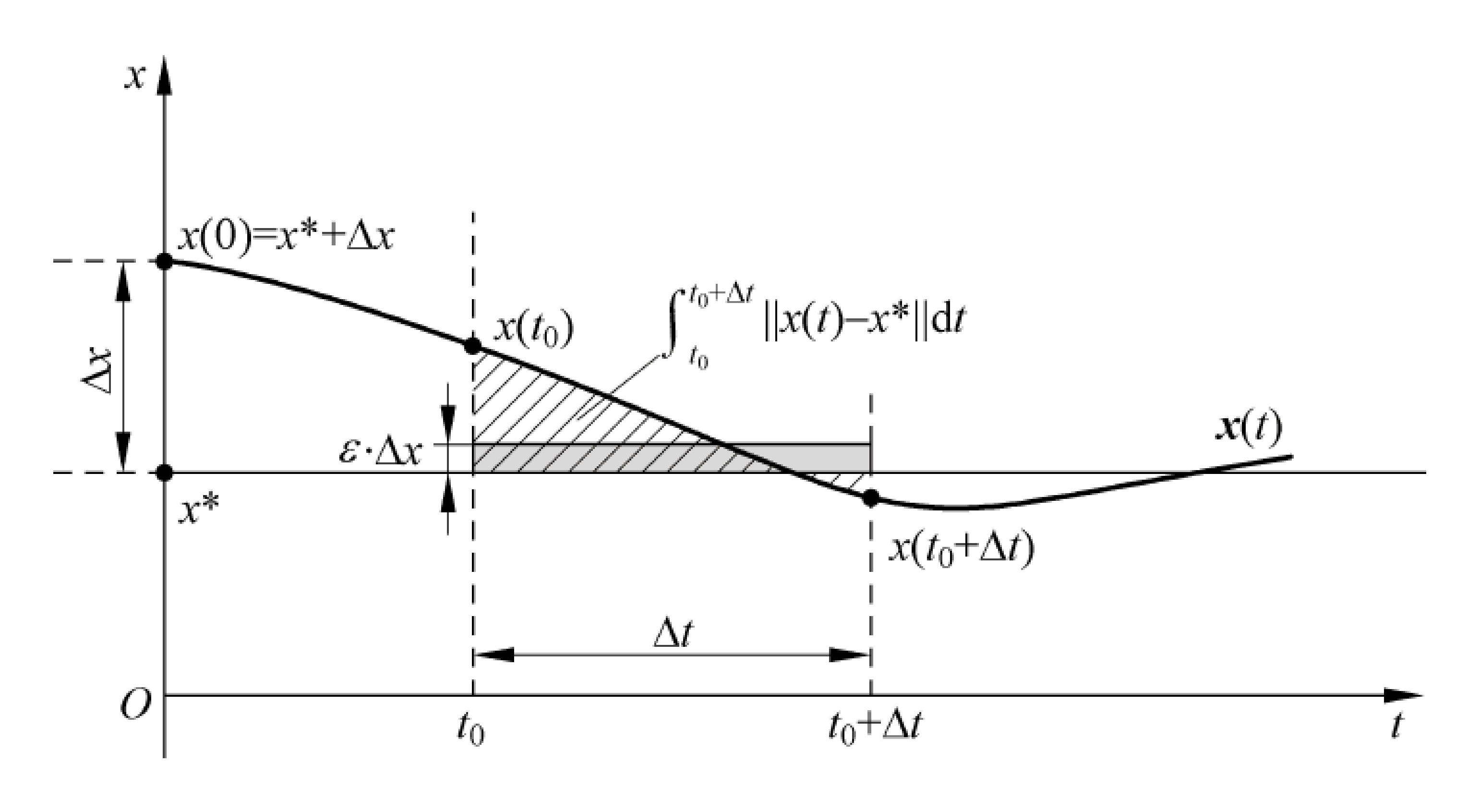


图 4-9　收敛时间 t_0

图 4-9 表示出收敛时间 t_0 的含义，对于给定的扰动 $\Delta\boldsymbol{x}$，稳定的稳态操作点会收敛到之前的操作点 $\boldsymbol{x}^*$，经过时间的推移，动态曲线与稳态值的差值越来越小，其中满足要求的最小的时刻点就是该操作点在该扰动下的收敛时间。

从图 4-9 中可以看到，Δt 表示在该长度的时间段内，动态曲线与稳态值的差值的平均值小于设定误差，因此，该时间的长度对于判断动态曲线是否已经回复到稳态点具有重要影响，Δt 值设定越大，结果越准确，在这里 Δt 可以设定为研究允许的总时长的十分之一。误差 ε 表示稳态操作点回复到稳态点的程度，ε 设定越小，稳态点在扰动后回复越接近之前的稳态值，这里设定误差为 0.01%，在这个误差之内，认为是可接受的。

可以看出收敛时间 t_0 的大小受到 $\Delta\boldsymbol{x}$、ε 和 Δt 设定值的影响。虽然收敛时间 t_0 的绝对值大小受到这些参数的影响，但是 t_0 能够反映出不同稳定稳态操作点的收敛速率的快慢。为了更好地比较收敛速率的快慢，我们设定时间步长 step=0.1，总时间为 20000，判定窗口时间长度为 $\Delta t=2000$，收敛误差设定 $\varepsilon=0.01\%$，在不同的扰动下，收敛时间 t_0 不同，例如用 $t_0\{-0.05\}$ 表示，在 0.05 倍的负向扰动下，动态系统回复到之前稳态解所需要的时间，具体的计算结果见表 4-4。

表 4-4　不同扰动下的收敛时间

（step＝0.1，t＝2000，Δt＝2000，ε＝0.01%）

序号	y_0	z	$t_0\{-0.1\}$	$t_0\{-0.05\}$	$t_0\{-0.03\}$	$t_0\{-0.01\}$	$t_0\{0.01\}$	$t_0\{0.03\}$	$t_0\{0.05\}$	$t_0\{0.1\}$
1	0.236	0.685	—	281.8	253.5	240.8	232.4	226.2	221.3	212.1
2	0.24	0.681	79.7	77	76.1	75.3	74.6	74	73.4	72.1
3	0.254	0.672	45.8	46.2	46.2	46.5	46.9	46.7	46.8	46.9
4	0.29	0.654	53.2	53.4	53.6	53.8	53.8	53.7	53.7	53.9
5	0.356	0.619	59.6	59.7	59.8	59.9	59.8	59.8	59.8	59.9
6	0.461	0.547	63.1	63.2	63.3	63.5	63.8	63.4	63.4	63.4
7	0.564	0.438	71.1	71.2	71.3	71.3	71.4	71.4	71.4	71.5
8	0.64	0.295	79.9	80.3	80.5	80.8	80.9	81	81.1	81.4
9	0.685	0.126	503.9	504.6	504.9	501	501.5	504.8	504.6	504.6
10	0.236	0.687	US*	US	US	US	US	US	US	US
11	0.241	0.69	US	US	US	US	US	US	US	US
12	0.256	0.692	US	US	US	US	US	US	US	US
13	0.284	0.693	US	US	US	US	US	US	US	US
14	0.324	0.69	US	US	US	US	US	US	US	US
15	0.359	0.681	US	US	US	US	US	US	US	US
16	0.376	0.658	US	US	US	US	US	US	US	US
17	0.375	0.646	164.1	170.3	173.9	178.6	185.6	199.1	—	—
18	0.373	0.636	91.9	94.1	95.1	96.4	98.3	100.4	103.6	—
19	0.367	0.618	59.8	60.5	60.8	61.2	61.7	62.2	62.8	65.2
20	0.356	0.594	46.8	47.1	47.2	47.3	47.5	47.6	47.8	48.4
21	0.339	0.561	40.8	40.9	41	41	41.1	41.1	41.1	41.3
22	0.311	0.513	37.9	37.9	37.9	37.9	37.9	37.9	38	38
23	0.267	0.438	36.4	36.4	36.5	36.5	36.5	36.4	36.5	36.5
24	0.211	0.344	35.9	35.9	35.9	35.9	35.9	35.9	35.9	35.9
25	0.155	0.252	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7
26	0.099	0.161	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6
27	0.043	0.07	35.5	35.5	35.5	35.6	35.6	35.5	35.5	35.5

US*：Unstable，不稳定。

表 4-3 给出了不同稳定稳态点的稳定性指标的大小，表 4-4 给出了对应的不同稳定稳态点在扰动下所需要的时间。可以看到在稳态点的曲线图 4-2 上，点 1～9 都是稳定的稳态点，点 9～16 是不稳定的稳态点，而点 17～27 又都是稳定的稳态点。对照表 4-3 和表 4-4 的内容：

（1）当动态响应曲线在给定的时间长度内，无法回复到之前的稳定的稳态

点时，记录收敛时间 t_0 为“－”。

（2）对于稳定的稳态操作点，当收敛速率指标越大，收敛时间越长。

（3）当扰动限制在小范围内，动态系统能够回复到之前的稳态点，但是由于系统的强非线性，如果扰动足够大，超过了能够承受的最大扰动范围，那么系统不能再回到稳态点。

（4）虽然收敛时间的绝对值的大小受设定条件的影响，但是比较不同操作点之间的收敛速率的相对大小是可以供参考的。

从表4-3和表4-4中可以看到，稳定的稳态操作点 B（表4-3中的点3，其SI＝－0.0799）是点4～9之间具有最快收敛速率的操作点。虽然其中一些点比 B 点离不稳定点区域更远，但是在遇到扰动下，它们的收敛速率并没有 B 点快。这也说明，不能简单地认为，操作点越远离不稳定区域，稳定的稳态操作收敛速率越快。B 点的特性说明，对于不同的稳定的稳态点，需要通过计算来比较收敛速率的大小。

本节我们考虑了稳定的稳态点在遇到扰动下的收敛速率大小的表示方法，在这之前我们研究了稳定的稳态点能够承受的最大的扰动范围，在这个扰动范围之内，稳定的稳态点在遇到扰动之后都会收敛到之前的操作点，但是这些稳定的稳态点的收敛所用的时间不相同，也就是收敛速率不相等，收敛速率越快的稳定稳态点所用的时间越少。研究发现，如果只用收敛时间来表征系统稳定稳态点的收敛特性，那么无法给出统一的判断标准。因为，扰动后回复到之前操作点的收敛时间受到多方面因素的影响，对于同一个稳定的稳态点，在遇到不同幅度的扰动时，收敛回复到之前操作点所用的时间也不相同，对于较大幅度的扰动，系统回复到之前的操作点所用的时间较长，同时，即使对于一个特定幅度的外界扰动，判断收敛的误差大小的设定如果不同，那么稳定的稳态点回复到之前操作点的收敛时间也会得到不同的数值。从以上两方面可以看出，即使对于同一个稳定的稳态操作点，不同的扰动幅度，不同的收敛判据，都会导致收敛时间的数值不同，这对于量化表征稳定的稳态点的收敛速率是不利的。进一步的分析发现，系统中稳定的稳态点在扰动下的收敛速率与该操作点所对应的雅可比矩阵的特征值有关，雅可比矩阵的特征值能够决定稳态点的稳定性，也能够描述稳定稳态点在遇到扰动后的收敛速率。因此，我们在这节中使用雅可比矩阵所有特征值来构造描述稳定稳态点收敛速率的函数，这种表示方法不受扰动幅度大小以及收敛误差大小设定的影响，能够更本质地描述不同的稳定稳态点在扰动后回复到之前操作点的收敛速率。收敛速率的量化表征函数的构造方法有很多种，我们这里对所有特征值取相同权重构造了表征函数，也可以对不同的特征值分别取不同的权重来构造表征收敛速率的函数。同时，也可以只选择其中的一部分特征值来构造量化表征收敛速率的函数。

4.4 本章小结

为了比较不同稳定稳态点的稳定性的大小，本章初步研究了稳定性的量化表征方法。对于稳定的稳态点，主要从系统遇到扰动时，能够承受的扰动范围的大小，以及扰动后回复速率两方面来描述稳定的稳态操作点。通过构造函数指标，能够定量描述可以承受的最大扰动范围，也能够定量描述扰动后的收敛速率。这些指标能够定量描述稳定性的大小，可以作为过程设计中多个优化目标的一个目标，在化工过程设计中考虑稳定性方面的因素。由于这里是初步的尝试，本章仅仅使用了一些最简单易行的构造和求解方法，来说明如何量化表征稳定的稳态点的稳定性。

参考文献

[1] Razon L F. Stabilization of a CSTR in an Oscillatory State by Varying the Thermal Characteristics of the Reactor Vessel[J]. International Journal of Chemical and Reactor Engineering，2006，4(4)：1320.

[2] Xiu Z L，Zeng A P，Deckwer W D. Multiplicity and stability analysis of microorganisms in continuous culture：Effects of metabolic overflow and growth inhibition[J]. Biotechnology and bioengineering，1998，57(3)：251-261.

[3] Meel A，D S W. Game theoretic approach to multiobjective designs：Focus on inherent safety[J]. AIChE Journal，2006，52(1)：228-246.

[4] Silva-Beard A，Flores-Tlacuahuac A. Effect of process design/operation on the steady-state operability of a methyl methacrylate polymerization reactor[J]. Ind Eng Chem Res，1999，38(12)：4790-4804.

[5] 王杭州，陈丙珍，邱彤，等. 化工过程稳定稳态点抗扰动能力定量分析方法[J]. 化工学报，2012，63(1)：170-176.



化工过程中的奇异点及相应的设计方法研究

5.1 引言

化工过程中存在复杂的非线性动态特性，在特定的操作条件下，系统可能会产生持续的振荡现象，其中发酵过程中的振荡现象受到越来越多的关注。由于微生物连续发酵法与传统的化学合成法相比具有可利用再生资源、选择性高、成本低、产出高、分离纯化简单、污染小等优点，因而广泛地应用于食品工业、医药、环境保护及能源开发等各个领域，但由于发酵过程本身的复杂性，连续发酵过程中存在多稳态、振荡等现象，这些特性不利于稳定生产和提高产物的转化率，本章对这类现象进行研究。

5.2 微生物连续发酵过程中的振荡现象

连续发酵过程具有基质浓度低、设备利用率和单位时间产量高、便于自动控制等优点，在食品医药工业中广泛应用，是目前发酵工程研究的方向之一[1]。维持连续发酵过程操作的稳定对于实际生产具有重要意义。发酵动力学主要研究发酵过程中状态变量(基质浓度、产物浓度等)在活细胞作用下的变化规律以及各种发酵条件对这些变量变化速度的影响[2]。同一菌种如果不考虑固定化环境对细胞的潜在影响，其固定化连续发酵动力学和游离细胞连续发酵动力学可以用同一个动力学方程进行描述，唯一不同的是其动力学常数[2]。微生物发酵过程是一个非常复杂的生化反应过程，所表现出的多稳态、振荡[3~9]等动态特征是非线性问题的共性。在酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)制乙醇

过程[10~17]、运动发酵单胞菌(*Zymomonas mobilis*)制乙醇过程[18]、肺炎克雷伯菌(*Klebsiella pneumoniae*)制1,3-丙二醇过程[19~24],以及乳酸杆菌(*Lactobacillus reuteri*)生产抗菌肽的过程[25]都存在振荡现象。应用数学方法对此类问题建模,并分析其解的渐近性态,探讨发酵过程的优化控制一直是人们关注的研究方向[26]。

5.3 化工过程中的奇异点

数学研究表明,连续发酵过程产生周期性的振荡现象与系统中存在的Hopf奇异点引发的分岔现象有关[3,27]。Hopf分岔现象是一种动态分岔现象,所谓分岔是指对于含参数的系统,当参数变动并经过某些临界值时,系统的定性性态,例如系统的平衡状态或者周期运动的数目和稳定性等,会发生变化。分岔是一类常见的重要的非线性现象,在非线性科学研究中占有重要地位。具体来说,对于 $\boldsymbol{F}: D\subset\mathbf{R}^n\rightarrow\mathbf{R}^n$,描述连续发酵动态过程的微分方程如式(5-1)所示:

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\alpha)\\ \boldsymbol{x}(0)=\boldsymbol{x}_0\end{cases}\tag{5-1}$$

通过同伦延拓法将参数 α 离散化,然后求取系统随参数 α 不断变化时的稳态解。在这个过程中,当参数 α 连续变化通过 α_0 时,如果系统失去结构稳定性,即系统的定性性态(拓扑结构)发生突然变化,那么系统在 α_0 处发生分岔。此时对向量场 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\alpha)$ 的微小扰动都会使相应的 $\boldsymbol{x}$ 处的轨线拓扑结构发生变化,进而产生分岔。分岔可以分为静态分岔和动态分岔两大类,静态分岔是指只有平衡点的数目和稳定性发生变化的分岔,例如极限点(limit point,LP)、分支点(branch point,BP)。一般情况下,经过极限点,平衡点的稳定性会发生变化,而经过分支点时平衡点的数目会发生变化。动态分岔是指除静态分岔以外的其他分岔问题,其中在工程应用中比较常见的是Hopf动态分岔,在Hopf点周围会产生极限环,随时间表现为周期性的振荡解。

连续发酵过程的稳态解是式(5-2)的解,方程中 $\boldsymbol{x}$ 是状态变量,α 是操作变量,

$$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\alpha)=\boldsymbol{0}\tag{5-2}$$

即当 $\alpha=\alpha^*$,$\boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}^*$ 时,如果方程 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}^*,\alpha^*)=\boldsymbol{0}$,那么 $\boldsymbol{x}^*$ 就是系统 $\dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\alpha)$ 在 $\alpha=\alpha^*$ 时的稳态解。稳态解的稳定性与向量场在该点的雅可比矩阵 $\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{x}^*,\alpha^*)$

的特征值有关，当 $\mathrm{Re}(\lambda_i)<0, i=1,2,\cdots,n$ 时，动态系统在该点稳定。特别地，当特征值中存在一对共轭纯虚根 $\pm\omega\mathrm{i}$，而其余 $n-2$ 个特征值有负实部时，系统在该点通常产生 Hopf 分岔。Hopf 点是一类特殊的奇异点，在该点会引发极限环。由于当 $\alpha=\alpha^*$ 时，存在过点 $\boldsymbol{x}^*$ 的二维中心流形，理论研究 Hopf 点的主要方法是通过中心流形的方法把高维系统限制到二维中心流形，然后利用 PB 范式在稳态点附近利用坐标变换来简化式(5-1)描述的系统，PB 范式是研究动态分岔的有效工具。对于大规模复杂的体系，中心流形的降维方法最终只能得到定性的结果，为了定量准确地研究体系的振荡现象，数值方法是有效途径。

数值方法研究 Hopf 分岔包含两部分内容：Hopf 奇异点的识别和 Hopf 点分岔产生的极限环的求解。

5.3.1 Hopf 点的识别

由于 Hopf 奇异点的最大特征是稳态点的雅可比矩阵特征值存在一对共轭的纯虚根，因此，当 $\boldsymbol{x}$ 是式(5-2)的解时，识别 Hopf 点就归结到求解 $\boldsymbol{A}(\alpha)=\boldsymbol{F}_x(\boldsymbol{x},\alpha)$ 在何种情况下存在一对纯虚根的特征值[28]。通常情况下，为了确定 Hopf 点，需要求解系统的稳态点以及在该点处雅可比矩阵的特征值，并确定其中是否存在一对共轭纯虚根。具体方法是，需要构造一个 Hopf 分岔点的增广系统，通过计算增广系统的解，求出稳态解和可能存在的共轭纯虚根，从而确定 Hopf 分岔点。根据概念可以构造出求解 Hopf 奇异点的检测函数，如下所示：

$$\psi_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{x},\alpha)=\prod_{i>j}(\lambda_i(\boldsymbol{x},\alpha)+\lambda_j(\boldsymbol{x},\alpha)) \tag{5-3}$$

由于矩阵特征值与稳态解相关，在数值计算方法中，需要使用测试函数来搜索稳态解附近的 Hopf 分岔点并求解，在众多搜索 Hopf 点测试函数中，利用双交错矩阵积的方法构造的测试函数不需求解稳态解雅可比矩阵的特征值，具有更好的数值稳定性。

这里给出一种基于双交错矩阵积的测试函数的形式，如式(5-4)所示：

$$\psi_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{x},\alpha)=\det(2\boldsymbol{F}_x(\boldsymbol{x},\alpha)\odot\boldsymbol{I}_n) \tag{5-4}$$

其中⊙表示双交错矩阵积运算，运算结果的矩阵元素如式(5-5)所示。

$$(2\boldsymbol{A}\odot\boldsymbol{I}_n)_{(p,q),(r,s)}=\begin{vmatrix} a_{pr} & a_{ps} \\ \delta_{qr} & \delta_{qs}\end{vmatrix}+\begin{vmatrix} \delta_{pr} & \delta_{ps} \\ a_{qr} & a_{qs}\end{vmatrix} \tag{5-5}$$

其中 $\delta_{ij}=\begin{cases}1, & i=j \\ 0, & i\neq j\end{cases}$

计算行列式的具体结果如式(5-6)所示：

$$(2\boldsymbol{A}\odot\boldsymbol{I}_n)_{(p,q),(r,s)}=\begin{cases}-a_{ps}, & r=q\\ a_{pr}, & r\neq q,s=q\\ a_{pr}+a_{ps}, & r=p,s=q\\ a_{ps}, & r=p,s=q\\ -a_{qr}, & p=s\\ 0, & \text{其他}\end{cases} \tag{5-6}$$

在理论上，使测试函数值等于零的点就是 Hopf 奇异点，在设计好测试函数 $\psi(\boldsymbol{x},\alpha)$之后，不断计算稳态解，然后求解测试函数的符号。如果 $\psi_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{x}_i,\alpha_i)\cdot\psi_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{x}_{i+1},\alpha_{i+1})<0$，那么说明在$(\boldsymbol{x}_i,\alpha_i)$和$(\boldsymbol{x}_{i+1},\alpha_{i+1})$之间存在 Hopf 点，通过逐步缩小搜索空间，计算得到 Hopf 点的准确值$(\boldsymbol{x}_{\mathrm{H}},\alpha_{\mathrm{H}})$。

5.3.2 Hopf 分岔周期解的计算

Hopf 分岔周期解的计算就是计算 Hopf 点附近产生的极限环。求解 Hopf 极限环使用打靶法，具体方法简述如下。

由于计算结果是周期解，问题转换为求解式(5-7)的边值问题：

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t}=\dfrac{T}{2\pi}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},\alpha)\\ \boldsymbol{x}(0)=\boldsymbol{\eta}\end{cases} \tag{5-7}$$

即对于方程(5-7)，当参数 α 固定时，使用数值方法求解找到初值$\boldsymbol{\eta}$和周期 T 使得式(5-7)成立，从而得到周期解。

5.3.3 Hopf 奇异点分析框架

目前已有一些软件包，例如 Auto[29~31]、Content[32]、Matcont[33,34]、DsTool[35]、PyDSTool[36]、XPPAUT[37]实现了 Hopf 点的分析功能，清华大学过程系统工程研究所之前也有相关的研究工作。在此基础上，我们提出了分析化工过程操作点中 Hopf 奇异点的框架，如图 5-1 所示。在 5.4 节利用这个方法来研究运动发酵单胞菌连续发酵生产生物乙醇过程中的 Hopf 奇异点。

更进一步，我们在 Hopf 奇异点分析的基础上，加入稳定性分析，得到一个综合考虑奇异点和稳定性的优化问题，从而使操作点同时远离 Hopf 奇异点和不稳定区域，在 5.5 节使用这种方法优化肺炎克雷伯菌连续发酵生产 1,3-丙二醇过程。

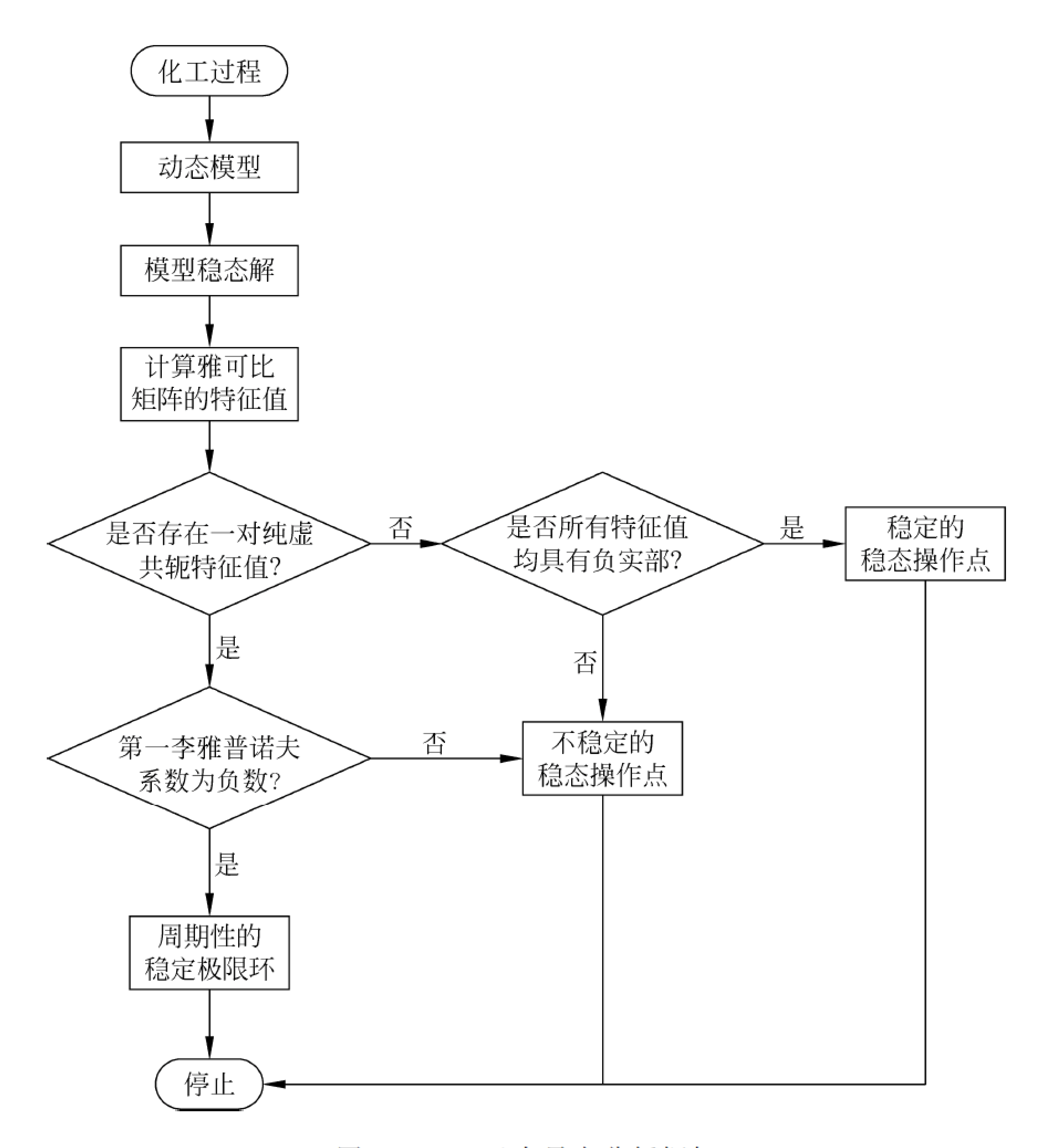


图 5-1　Hopf 奇异点分析框架

5.4　运动发酵单胞菌连续发酵生产生物乙醇

我国是石油资源相对贫乏的国家，据测算我国石油稳定供给不超过 20 年，很可能在我国实现“全面小康”的 2020 年，迎来石油供应丧失平衡的“拐点年”。为缓解能源压力，我国政府在不断推进可再生能源产业的相关研究，国家发改委于 2007 年制定的中长期可再生能源开发计划中制定目标，到 2020 年采用生物燃料替代 1000 万 t 石油产品，占到全部交通燃料消费量的 15%左右。国家生物燃料产业发展规划中也指出“十二五”实现产业规模化，2015 年以后实现大发展。生物乙醇是当今使用最多的生物燃料。按照规划，到 2020 年底，我国将年生产生物乙醇 2300 万 t，消费 1000 万 t 燃料级乙醇。生物乙醇需求量巨大，

但是生产成本高制约了生物乙醇的大规模生产。目前生物乙醇的生产成本构成中,能耗成本约占30%,仅次于原料成本(约占60%),因此降低能耗是降低生物乙醇生产成本的主要方向。提高发酵产物中乙醇的含量,减少分离过程的能耗,是生物乙醇生产领域迫切需要解决的技术问题之一。

目前工业连续发酵生产生物乙醇中使用的菌种主要是酿酒酵母和运动发酵单胞菌[39,40]。运动发酵单胞菌的乙醇产率高达97%,酿酒酵母只有90%,产物浓度高有利于降低能耗,除此之外,相比酿酒酵母,运动发酵单胞菌还具有生长和发酵能耗低、耐酒精度高、能在较高糖浓度中生长发酵、不需要控制氧浓度等优点,这些优点可以进一步降低能耗。因此,使用运动发酵单胞菌连续发酵生产生物乙醇过程具有更大的成本优势。

但是运动发酵单胞菌生产过程中存在复杂的多稳态、振荡现象,McLellan[41]报道了乙醇连续发酵中生物质和产物浓度持续大幅度的振荡现象,如图5-2所示。与稳态操作相比,振荡行为更难以预测和控制[10],从而影响产物收率,因此需要选取合适的操作条件加以回避[14],或开发相应的弱化策略[15,16,42]。为了充分发挥运动发酵单胞菌的优势,提高产物的转化率,必须解决稳定性的问题,因此,本节将从理论上深入研究运动发酵单胞菌乙醇连续发酵过程的多稳态[43]及其稳定性[44],并提出振荡过程的调控方法。

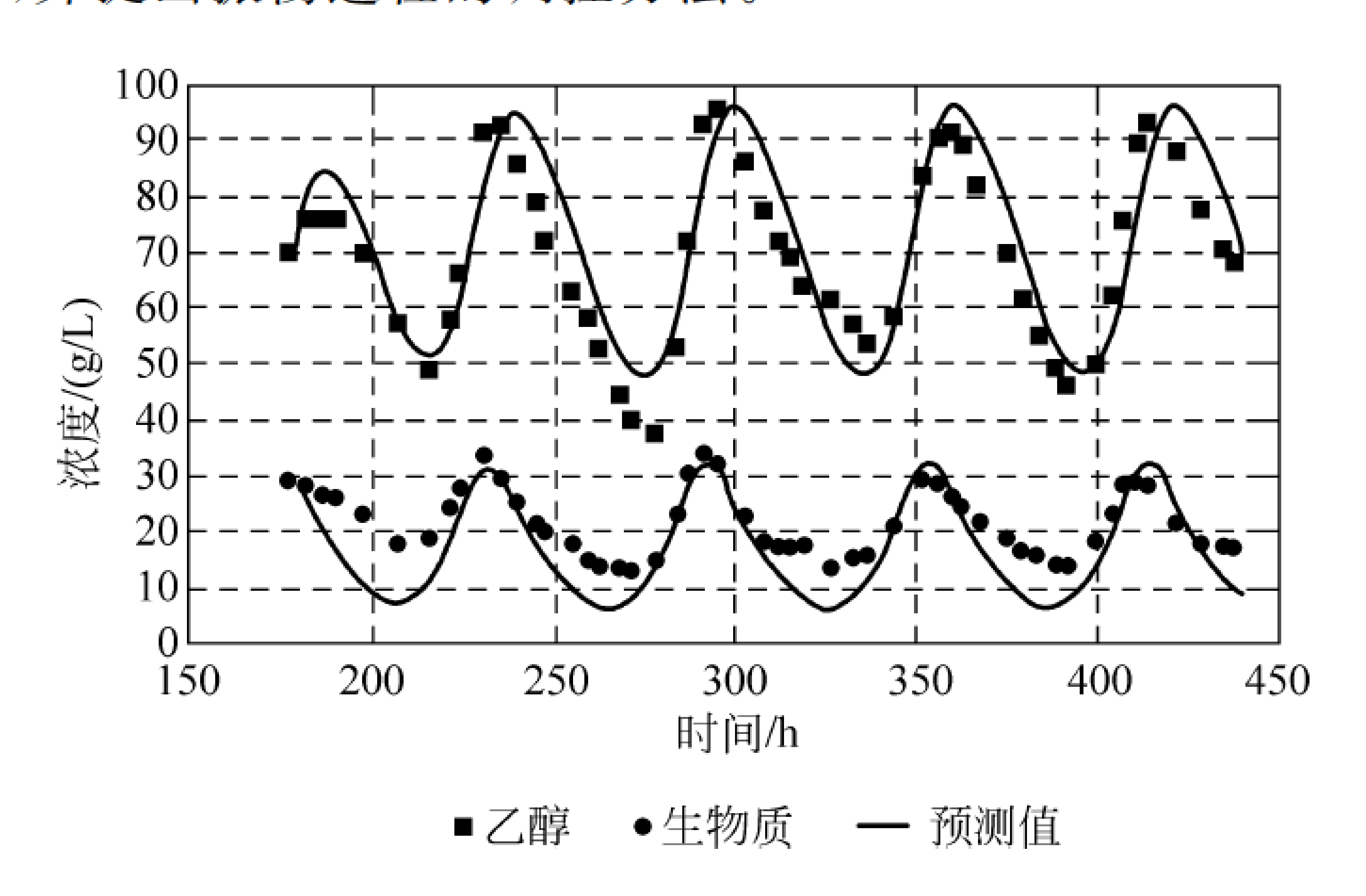


图5-2　运动发酵单胞菌连续发酵生产乙醇中的振荡过程

Astudillo[45]综述了稳定性在乙醇连续发酵过程中的重要性,尤其指出振荡现象对于发酵过程稳定性以及产物转换率的不良影响。振荡过程可以分为强制振荡和自发振荡。Abashar[46]研究了由外界操作条件周期性的变化造成的强制振荡,在振荡下体系呈现出复杂的动态特性,难于控制;申渝[13]在研究中利用强制振荡提高了生产强度。自发振荡是在特定操作条件下,过程自身表现出的振荡行为,即使维持外界操作条件恒定也会产生周期性的振荡现象。

Garhyan[47,48]通过实验和模拟计算研究了这类自发振荡过程的复杂动态特性，并指出这类振荡现象对于实际生产提高产物浓度很不利，在实际工业连续发酵生产以及研究中，应该极力避免或者弱化这类振荡现象，Sridhar[3]提出通过改变操作条件来消除振荡现象的方法，白凤武等[10,15,16]提出使用不同填料来弱化振荡现象的方法。研究表明，连续发酵过程振荡现象容易受到 pH 值、氮源、底物种类、底物浓度、通气量、搅拌速率、稀释速率等条件参数的影响。

发酵过程是慢反应过程，实验中只能检测少量操作点，仅仅通过实验分析可能产生振荡的不稳定操作点会造成遗漏。为了深入研究外界条件对发酵过程的影响，需要用数学方法来模拟和预测振荡现象。据 Abashar[49]报道，运动发酵单胞菌连续发酵乙醇的过程中引发振荡的特定操作点与动态模型中的 Hopf 奇异点对应，Sridhar[3]也报道了乙醇连续发酵体系中的 Hopf 奇异点引发的振荡现象，提出通过调整单一操作参数来消除自发振荡现象的方法。我们[27]通过研究指出，在连续发酵体系中，产生振荡的奇异点的操作参数条件由多个操作变量共同作用，必须同时调整分析多个操作变量才能完全识别出体系中可能引发振荡的操作点[38]，进而提出对振荡过程的调控方法。在过程设计或者操作中，可以选择远离产生振荡的操作点，这对于避免产生振荡现象，提高发酵过程的稳定性具有重要意义。

下面详细介绍运动发酵单胞菌发酵过程中可能引发振荡现象的奇异点的求解过程。

5.4.1 发酵过程模型

运动发酵单胞菌发酵过程[41,50~53]如图 5-3 所示。动力学参数由 Jobses[46]等的模型修改而来，计算模型使用的参数如表 5-1 所示。

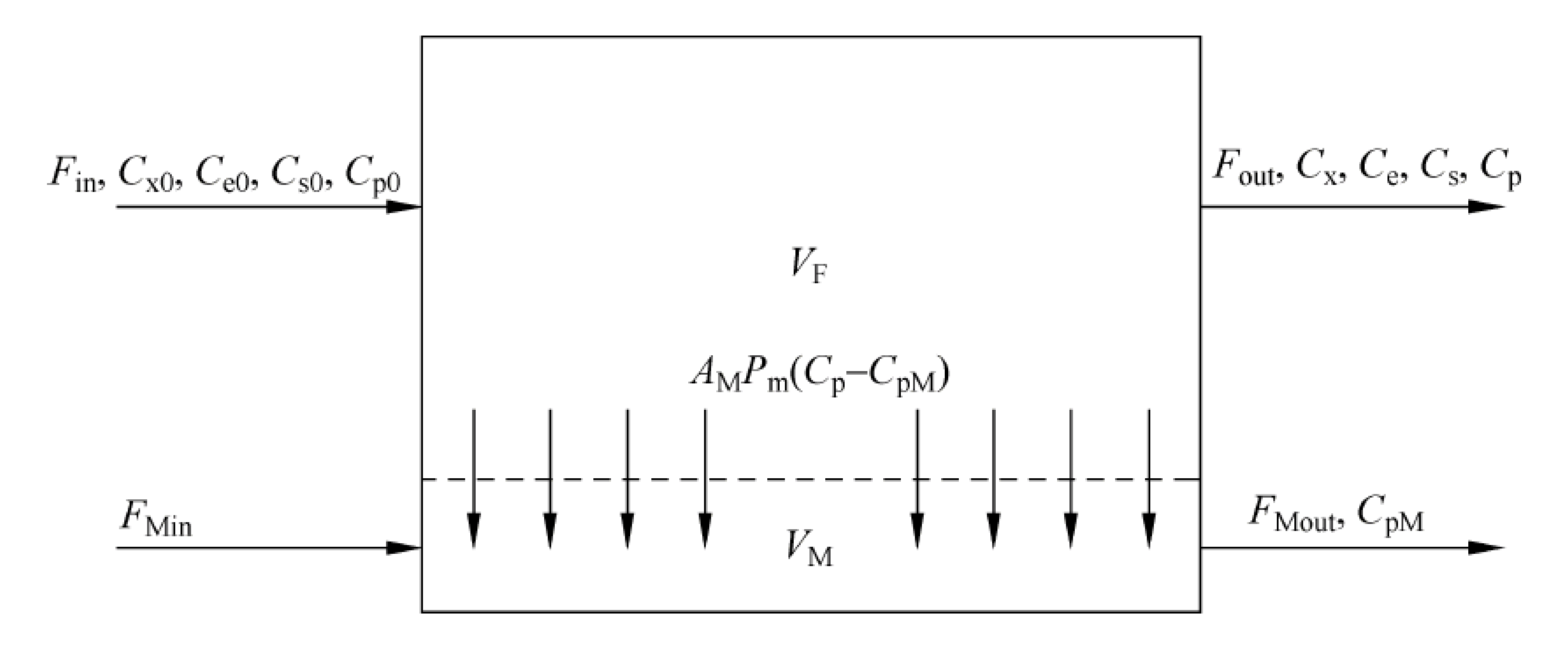


图 5-3　发酵过程流程图

表 5-1　发酵过程模型的参数

参　　数	数　　值	单　　位
C_{s0}	140	kg/m^3
D_{Min}	0.5	h^{-1}
A_M	0.24	m^2
D_{in}	0.04	h^{-1}
K_s	0.5	kg/m^3
k_1	16	h^{-1}
k_2	0.497	$m^3/(kg \cdot h)$
k_3	0.00383	$m^6/(kg^2 \cdot h)$
m_s	2.16	$kg/(kg \cdot h)$
m_p	1.1	$kg/(kg \cdot h)$
Y_{sx}	0.0244498	kg/kg
Y_{px}	0.0526315	kg/kg
C_{p0}	0	kg/m^3
C_{e0}	0	kg/m^3
C_{x0}	0	kg/m^3
C_{pM0}	0	kg/m^3
ρ	789	kg/m^3
V_M	0.0003	m^3
V_F	0.003	m^3
P_m	0.1283	m/h

产物抑制

运动发酵单胞菌发酵生产乙醇的过程具有产物抑制特性。产物乙醇浓度的增加会影响物质的转运和产物的代谢。在这个过程中，为了减缓产物抑制特性，通过一个中空的乙醇选择性渗透汽化膜，不断将产物中的乙醇分离，从而减少生产过程中的产物的抑制。

连续乙醇分离

渗透汽化膜仅仅将产生的乙醇从反应侧渗透出来，通过不断移除反应产生的乙醇，以此来降低反应侧的乙醇浓度，进而维持生物体处在高活性的生产环境，提高生产过程的效率[54]。

模型假设[55]

(1) 发酵罐被当作充分混合的反应体系，扩散过程并不影响反应过程；
(2) 进料中只包含底物；

(3) 比增长速率满足米氏方程的类型；

(4) 最大比增长速率与关键组分(e)的浓度成正比；

(5) k_1、k_2、k_3、K_s、m_s、m_p、Y_{sx}和 Y_{px}都是常数。

模型建立

在保留模型的基础上，底物消耗速率方程如下：

$$r_s = \left(\frac{\mu}{Y_{sx}} + m_s\right)C_x$$

其中 μ 是比增长速率。第一项表示增长速率，第二项表示保留项。同样，产物生成速率定义如下：

$$r_p = \left(\frac{\mu}{Y_{px}} + m_p\right)C_x$$

生物质的生长速率 r_x 表达式如下：

$$r_x = \mu C_x$$

关键组分的生成速率公式 r_e 如下：

$$r_e = f(C_s)f(C_p)C_e$$

关键组分的生成速率是关键组分浓度的函数，同时还受到底物和产物浓度的影响[53]。其中，下标 s 代表底物，下标 p 代表产物。

$f(C_s)$的表达式由米氏方程给出：

$$f(C_s) = \frac{C_s}{K_s + C_s}$$

$f(C_p)$是多项式函数：

$$f(C_p) = k_1 - k_2 C_p + k_3 C_p^2$$

最终关键组分 e 的生成速率 r_e 的表达式如下：

$$r_e = \frac{k_1 - k_2 C_p + k_2 C_p^2}{K_s + C_s} C_s C_e$$

公式中涉及的参数的数值[54]如表 5-1 所示。

底物(s)、微生物(x)、关键组分(e)浓度随时间变化的动态模型如下所示：

$$\frac{dC_x}{dt} = \mu C_x + D_{in} C_{x0} - D_{out} C_x$$

$$\frac{dC_s}{dt} = -\left(\frac{\mu}{Y_{sx}} + m_s\right)C_x + D_{in} C_{s0} - D_{out} C_s$$

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{k_1 - k_2 C_p + k_3 C_p^2}{K_s + C_s} C_s C_e + D_{in} C_{e0} - D_{out} C_e$$

关于产物乙醇的浓度的动态变化方程，在发酵罐侧的浓度用下标 p 表示，在渗透汽化膜侧的用下标 pM 表示，发酵罐侧产物的物料平衡如下所示：

$$\frac{dC_p}{dt}=\left(\frac{\mu}{Y_{px}}+m_p\right)C_x+D_{in}C_{p0}-D_{out}C_p-\frac{A_MP_m}{V_F}(C_p-C_{pM})$$

渗透汽化膜一侧的产物物料平衡如下所示：

$$\frac{dC_{pM}}{dt}=\frac{A_MP_m}{V_F}(C_p-C_{pM})+D_{Min}C_{pM0}-D_{Mout}C_{PM}$$

其中，A_M 是汽化膜的面积，P_m 是乙醇的渗透速率。

发酵罐出口的稀释速率表达式如下：

$$D_{out}=D_{in}-\frac{A_MP_m}{V_F\rho}(C_p-C_{pM})$$

汽化膜侧的稀释速率表达式如下：

$$D_{Mout}=D_{Min}+\frac{A_MP_m}{V_M\rho}(C_p-C_{pM})$$

其中，D_{in}、D_{out}、D_{Min}、D_{Mout} 分别代表稀释速率；Y_{sx} 和 Y_{px} 指生物质对底物和产物的产出因子；k_1、k_2、k_3 是经验常数；V 表示体积；m_s 和 m_p 是底物和产物的保留因子。膜侧和发酵罐侧的变量用下标 M 和 F 来区分。

5.4.2 体系中的 Hopf 奇异点与极限环

计算发酵过程中主要变量产物浓度随主要操作参数进料稀释浓度的变化关系，计算结果为该动态体系的稳态解，如图 5-4 所示。从图 5-4 中可以看到，当 $C_{s0}=150.3\text{kg/m}^3$ 时，当 $D_{in}=0.052\text{h}^{-1}$ 时存在一个 Hopf 奇异点，这与文献[3,48]报道的数值一致。在这个奇异点处，产物浓度 $C_p=58.050\text{kg/m}^3$，

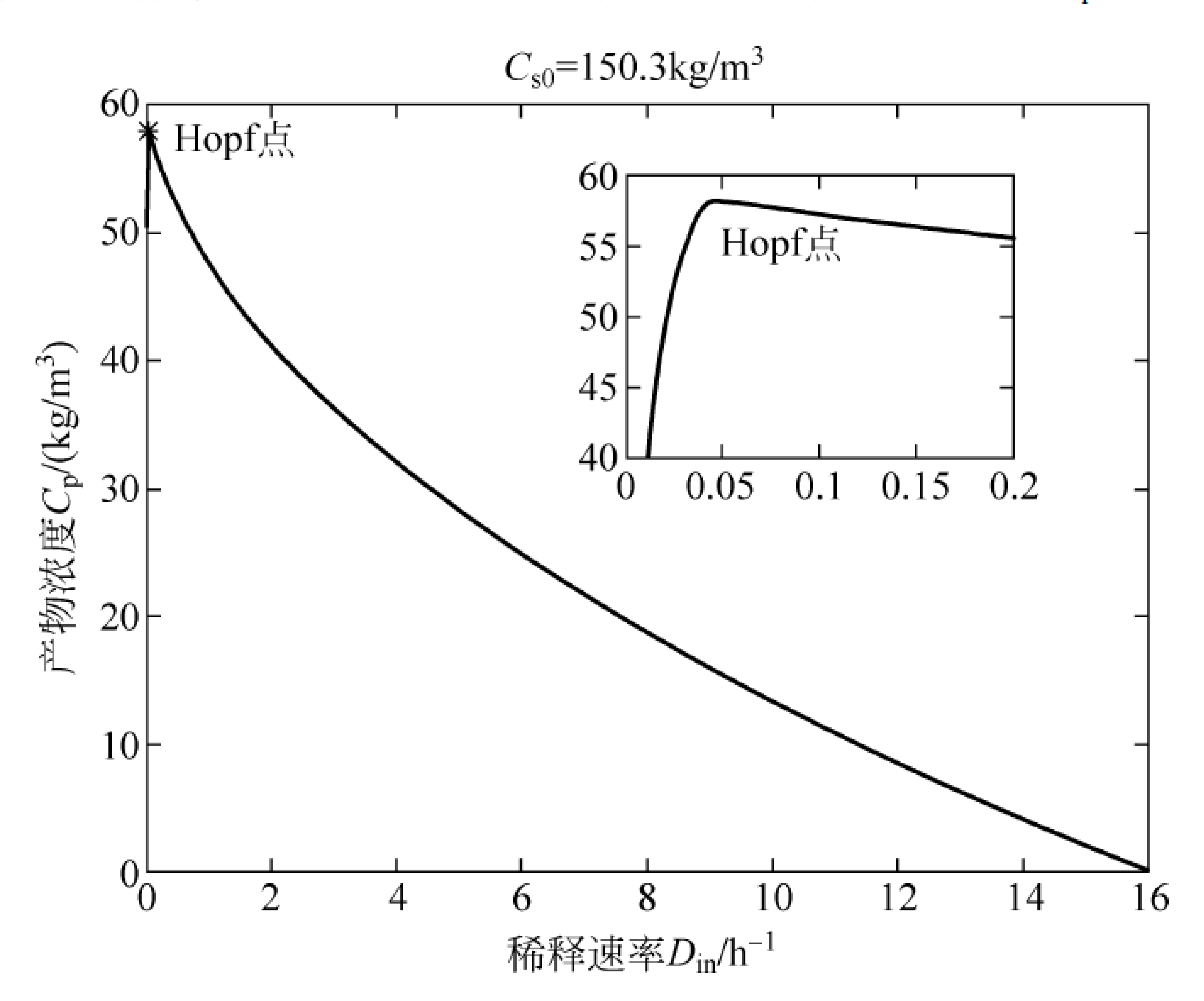


图 5-4 产物浓度随稀释速率变化关系

与最大产物浓度的操作条件 $D_{in}=0.046\ h^{-1}$、$C_p=58.103kg/m^3$ 很接近，因此，有必要研究这个 Hopf 奇异点的特性。计算可得，该点的 Lyapunov 第一系数 l_1 为 -0.00153，这表明在该 Hopf 点产生超临界分岔，也就是在该点附近会产生持续稳定的极限环，如图 5-5 所示。

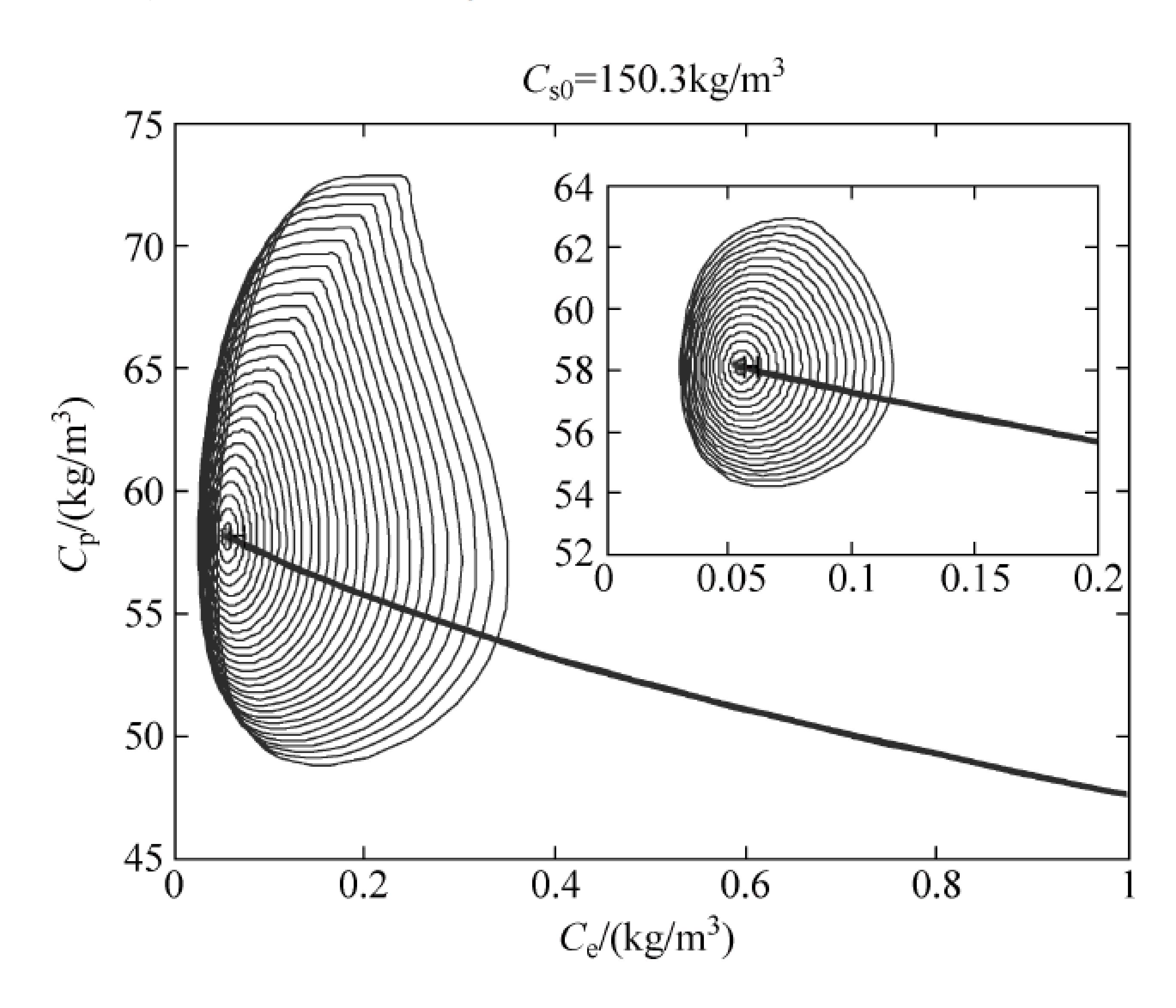


图 5-5　Hopf 奇异点附近产生的极限环（附彩图）

在对动态系统的实验观察和数值模拟中都发现，振荡现象都是从系统中一个特定的临界点产生的。在运动发酵单胞菌发酵生产乙醇的过程中，存在许多这样的临界点。发酵罐的稀释速率、渗透膜侧的稀释速率、初始底物浓度和渗透膜面积都可以作为可能产生分岔的研究参数，不仅因为它们对发酵过程影响明显，而且因为它们是容易操作调节的变量。为了避免产生振荡现象，一个有效的方法就是找到系统中存在的 Hopf 奇异点，然后在设计化工过程操作点的时候避开这些奇异点，确保操作点远离可能产生振荡的奇异点构成的区域。

5.4.3　参数变化对 Hopf 奇异点的影响

在运动发酵单胞菌发酵生产乙醇的过程中，在 Hopf 奇异点会引发持续的振荡过程，表现为稳定的极限环，持续的振荡现象影响产物的转化率、系统的稳定性、可控性以及产品的质量，因此需要进行深入研究。

这里我们选取四个主要的操作变量进行研究，依次为进料稀释速率、膜侧稀释速率、初始底物浓度和渗透汽化膜面积。在对这些变量的研究中，我们采用如下方法：首先观察产物浓度随单个操作变量的变化过程，来确定体系中是

否存在 Hopf 奇异点；然后选取两个操作变量同时变化，研究 Hopf 奇异点在操作域平面上的分布情况。我们可以看到，每个 Hopf 奇异点及其对应的操作条件都会标在操作域平面上，这些奇异点都是可能引发持续振荡的操作点，以此为基础，在化工过程设计中，应该避开产生 Hopf 奇异点的操作条件。不仅如此，在设计中，我们还能看到选定的操作点距离奇异点曲线的距离，从而判断这些操作点存在的潜在风险的相对大小。

实例 1：C_{s0} 和 D_{in}

在这个例子中，用稀释速率和初始进料浓度来研究体系中的 Hopf 奇异点情况。首先求解系统中的稳态解，即不断计算稀释速率变化过程中的稳态解，然后在这些稳态解中，识别 Hopf 奇异点，并在稳态解曲线上面标出 Hopf 奇异点，同时计算 Lyapunov 第一系数，如图 5-6 所示。可以看到，这些奇异点都会引发超临界 Hopf 分岔，产生持续稳定的振荡现象，在操作参数域平面上表现为稳定的极限环。

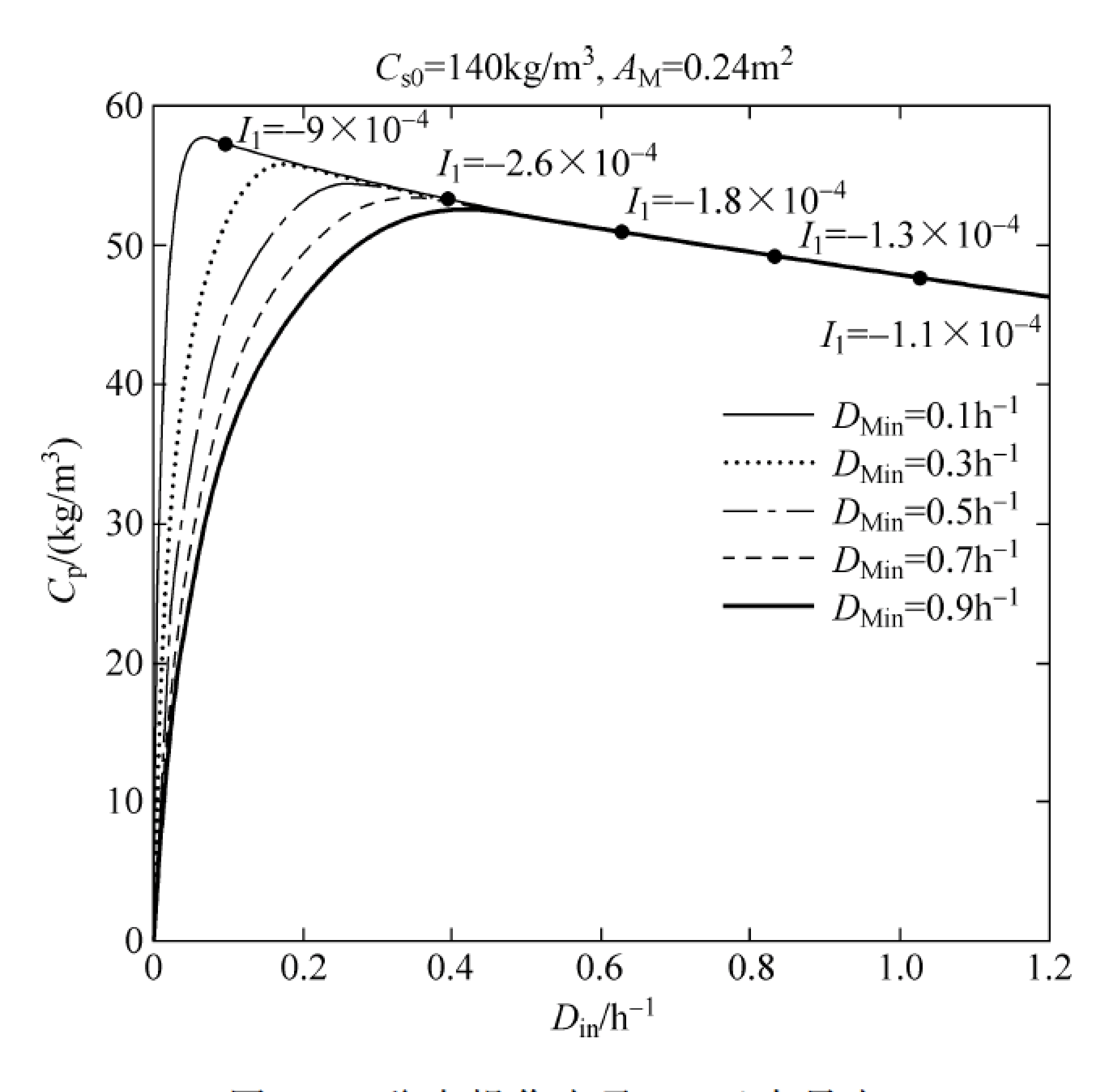


图 5-6　稳态操作点及 Hopf 奇异点

当初始底物浓度和汽化膜面积确定后，随着进料底物浓度的不断变化，产物浓度也在不断变化。从图 5-6 中可以看到，当膜侧的稀释速率从 0.1h^{-1} 开始，以 0.2h^{-1} 为步长，逐渐变化到 0.9h^{-1} 时，稳态解中都存在 Hopf 奇异点。可以看到，随着稀释速率的增加，产物的浓度逐渐增加，当增大到一定程度时，产物浓度不再增大，而开始下降。在稀释速率变化过程中，存在一个产物浓度最

大的稳态操作点。另一方面，随着膜侧稀释速率的增大，最大的产物浓度降低，但是 Hopf 奇异点距离最大产物浓度操作点的距离增加。

具体的 Hopf 奇异点对应的操作参数和 Lyapunov 第一系数列在表 5-2 中。从表中的数据也可以得到与图 5-6 相同的结论。

表 5-2　当 $C_{s0}=140\text{kg/m}^3$，$A_M=0.24\text{m}^2$ 时系统的 Hopf 奇异点

D_{Min}/h^{-1}	D_{in}/h^{-1}	$C_p/(kg/m^3)$	$C_{pM}/(kg/m^3)$	Lyapunov 第一系数 $l_1/10^{-4}$
0.1	0.096	57.228	57.168	−8.968
0.3	0.395	53.154	52.988	−2.583
0.5	0.627	50.790	50.527	−1.825
0.7	0.832	48.995	48.641	−1.344
0.9	1.027	47.469	47.030	−1.073

图 5-6 中描述了产物浓度随单个操作参数变化时系统中 Hopf 奇异点的情况。在实际过程中，通常多个操作参数共同作用，因此，这里我们引入另一个参数，研究 Hopf 奇异点在两个操作参数组成的操作域平面上的分布情况。

这里我们选择初始底物浓度作为第二个操作参数。当固定 $A_M=0.24\text{m}^2$，D_{Min} 从 0.1h^{-1} 开始以步长 0.2h^{-1} 逐渐增大到 0.9h^{-1} 时，搜寻 D_{in} 和 C_{s0} 操作参数域上 Hopf 奇异点的分布情况。所有的搜寻情况在固定 D_{Min} 和 A_M 数值的情况下进行，分析结果如图 5-7 所示。

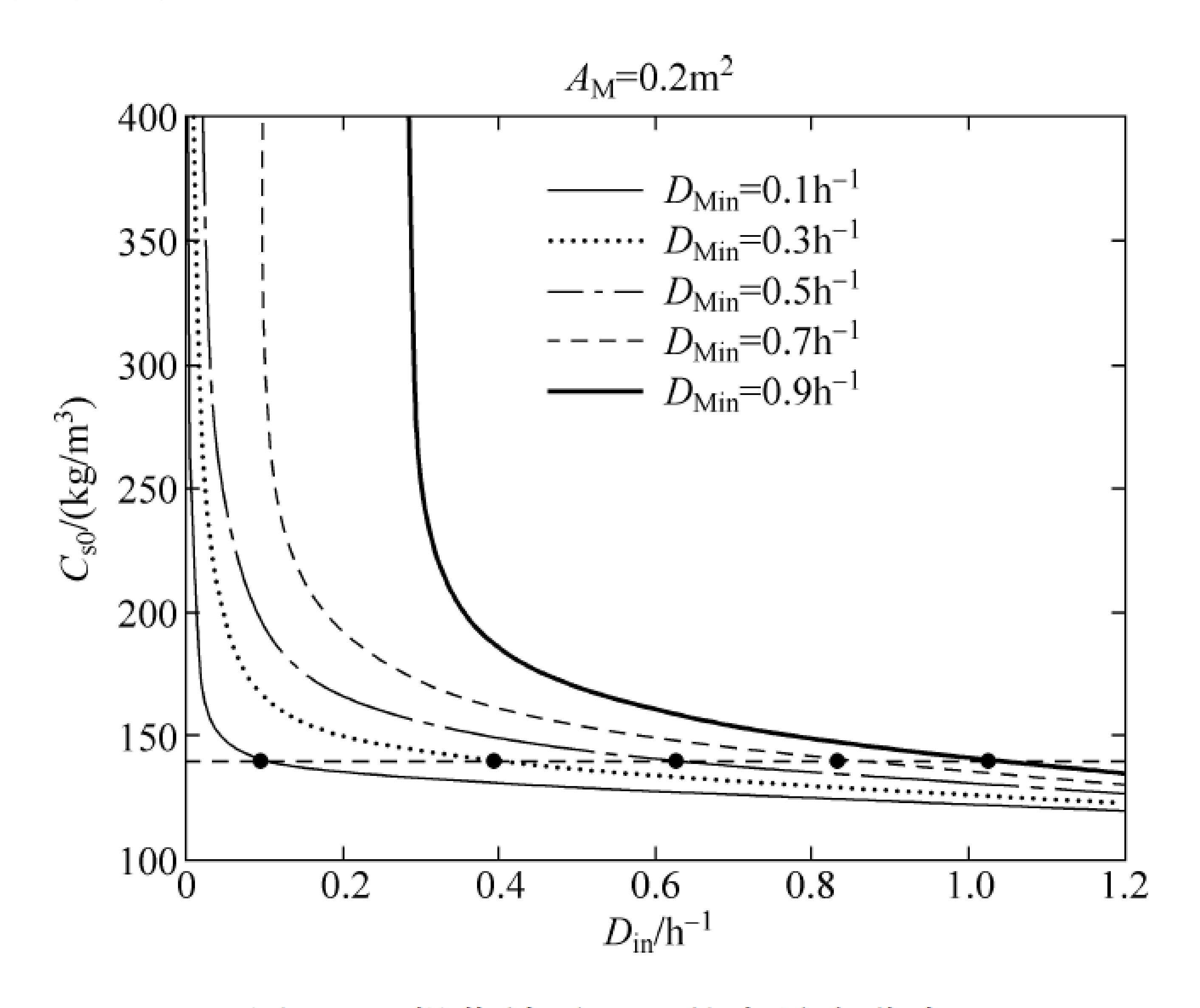


图 5-7　操作域平面上的奇异点分布

从图 5-7 中可以看到，操作参数域平面上的 Hopf 奇异点随进料稀释速率和初始底物浓度的变化而持续变化。当进料稀释速率较低时，Hopf 奇异点出

现在高初始底物浓度区域，随着稀释速率的增大，Hopf 奇异点出现在低初始底物浓度区域。可以看到，在整个操作参数区域上都存在 Hopf 奇异点。图中黑色的直线表示初始底物浓度为 140kg/m^3 时的 Hopf 奇异点分布情况，与图 5-6 对应。在求得 Hopf 奇异点在操作参数域上的分布之后，对于选择操作参数，判断操作参数距离存在振荡风险区域的远近，提供了依据。

研究了 D_{Min} 的影响之后，这里研究变量 A_M 的影响，因为不同种类的渗透膜具有不同的有效面积，在这里选择 A_M 从 0.1m^2 开始，以 0.2m^2 为步长，逐渐增加到 0.9m^2，固定 D_{Min}＝0.5h^{-1}，分析系统中产物浓度随操作参数变化的情况，如图 5-8 所示。

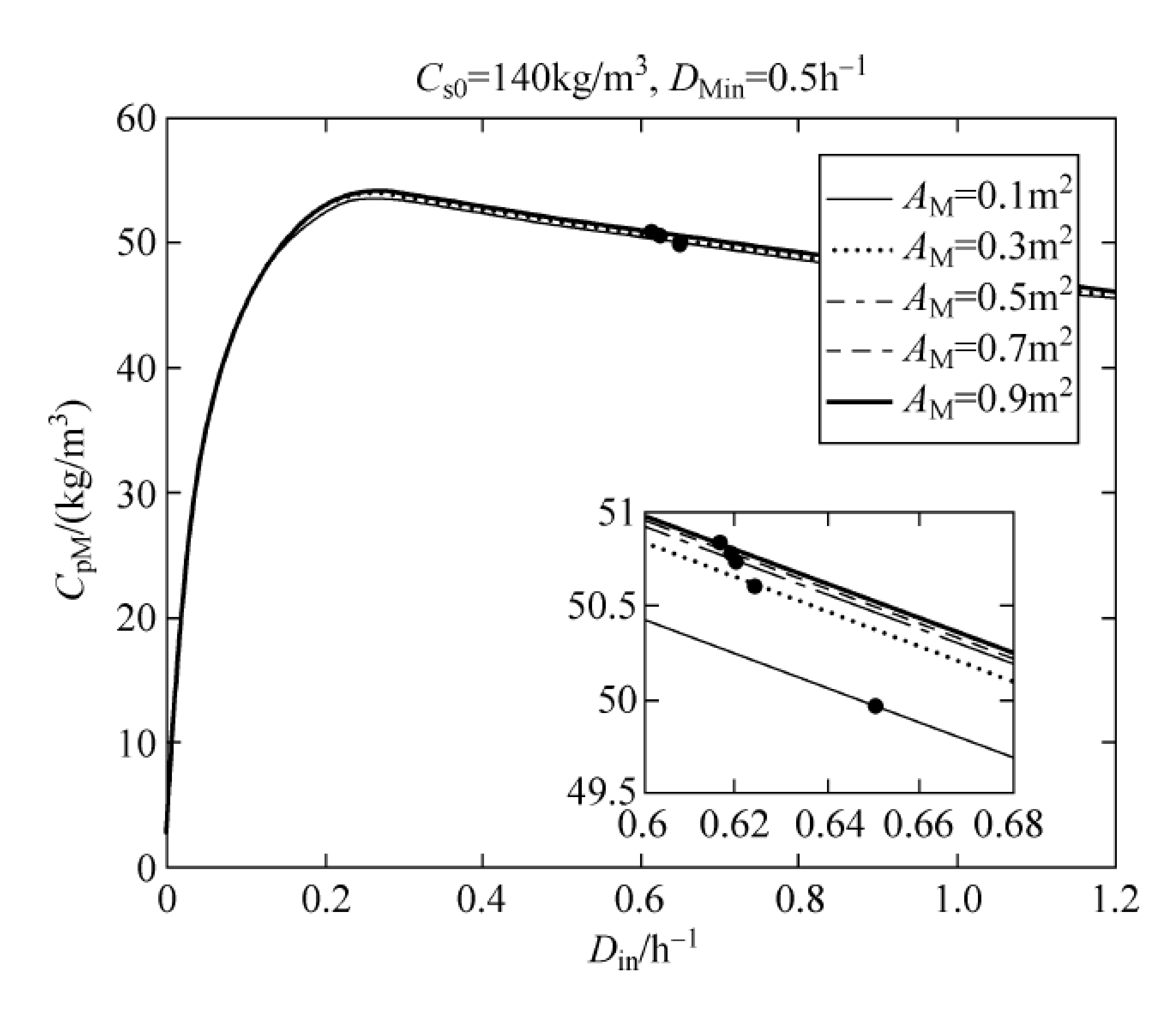


图 5-8　稳态解及 Hopf 奇异点的分布

从图 5-8 中可以看到，虽然汽化膜的面积逐渐增大，但是它们的影响并不是很显著。同时，计算得到的 Hopf 奇异点也非常接近，因此，可以认为在这个体系中，汽化膜面积的影响不是主要的，在设计过程中可以优先考虑其他操作变量的影响效果。这种情况下的计算结果的具体数值如表 5-3 所示。

表 5-3　当 C_{s0}＝140kg/m^3，D_{Min}＝0.5h^{-1} 时体系中的 Hopf 奇异点

A_M/m^2	D_{in}/h^{-1}	C_p/(kg/m^3)	C_{pM}/(kg/m^3)	Lyapunov 第一系数 l_1/10^{-4}
0.1	0.650	50.578	49.954	－1.564
0.3	0.624	50.817	50.607	－1.770
0.5	0.620	50.861	50.734	－1.825
0.7	0.618	50.879	50.788	－1.847
0.9	0.617	50.889	50.818	－1.827

从表 5-3 中可以看到，A_M对反应器内的产物浓度 C_p 以及膜侧的产物浓度 C_{pM}的影响都不明显，这与图 5-8 的结果是一致的。

更进一步，对于变化的渗透汽化膜面积，Hopf 奇异点在进料稀释速率和初始底物浓度组成的操作参数平面上的分布情况的变化也不显著，具体的计算如图 5-9 所示。因此，在后续的分析中，不再分析汽化膜面积对于奇异点分布的影响。

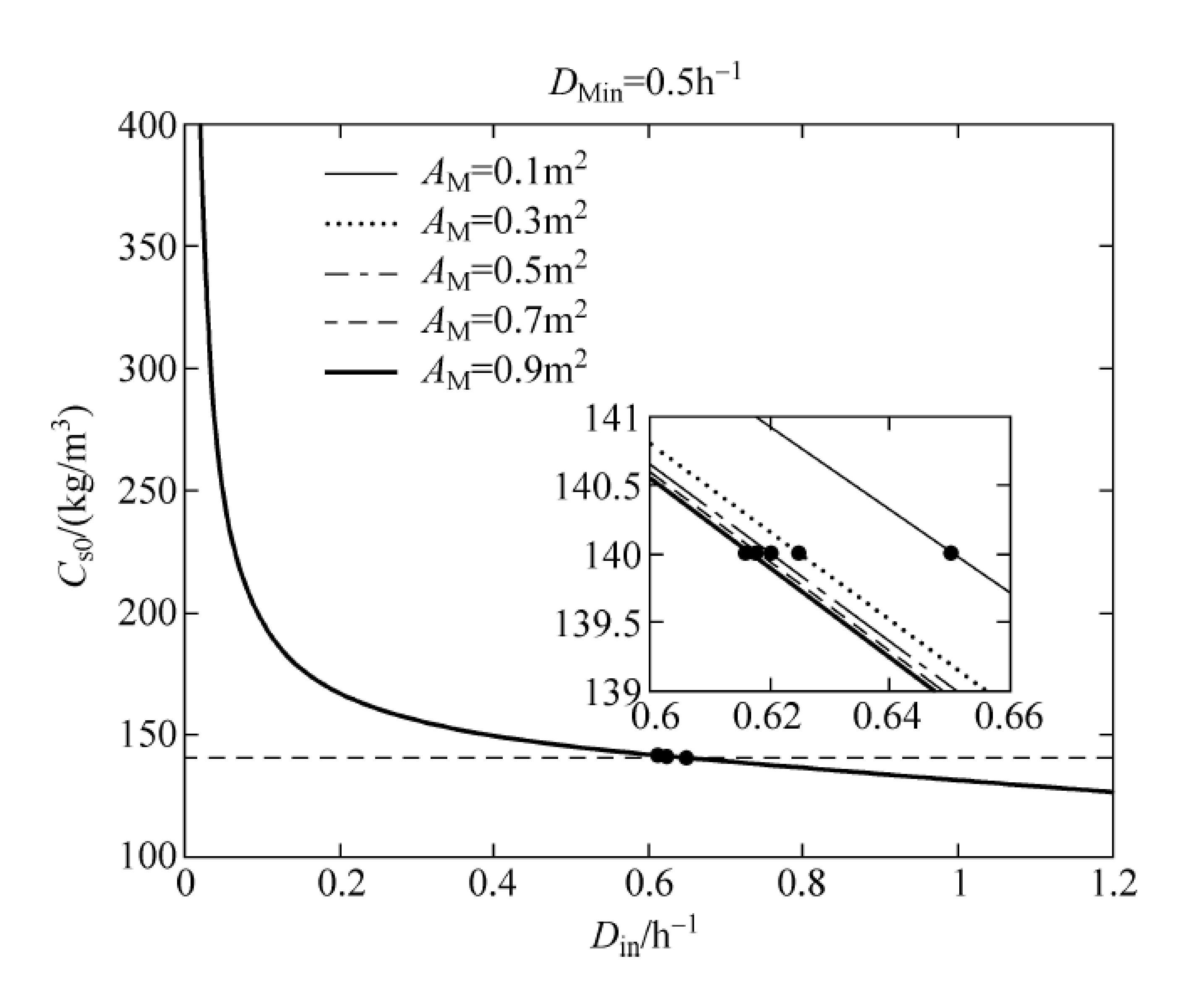


图 5-9　操作参数域上的 Hopf 奇异点分布

以上我们研究了运动发酵单胞菌连续发酵生产乙醇体系中的四个主要变量中进料稀释速率 D_{in}和初始底物浓度 C_{s0}组成的参数域内系统中 Hopf 奇异点的分布情况。在单参数变化情况下，系统的稳态解上存在一个 Hopf 奇异点，在两个操作参数组成的参数域上，可以计算分析得到 Hopf 奇异点组成的曲线。同时，除了进料稀释速率 D_{in}和初始底物浓度 C_{s0}之外的操作参数，膜侧稀释速率 D_{Min}对 Hopf 奇异点分布曲线影响较大，与此相反，汽化膜的面积 A_M 对 Hopf 奇异点分布曲线影响不显著。

实例 2：D_{Min}和 C_{s0}

在这组实例中，我们主要研究膜侧的稀释速率和初始底物浓度对于 Hopf 奇异点分布的影响情况。

对于 0.02h^{-1}、0.05h^{-1}、0.10h^{-1}、0.30h^{-1}、0.50h^{-1}五组不同的进料稀释速率，在给定的膜侧稀释速率下进行稳态解的模拟计算，识别其中的 Hopf 奇异点并标识在稳态解曲线上，产物浓度随初始底物浓度的变化情况及其中的 Hopf 奇异点如图 5-10 所示。

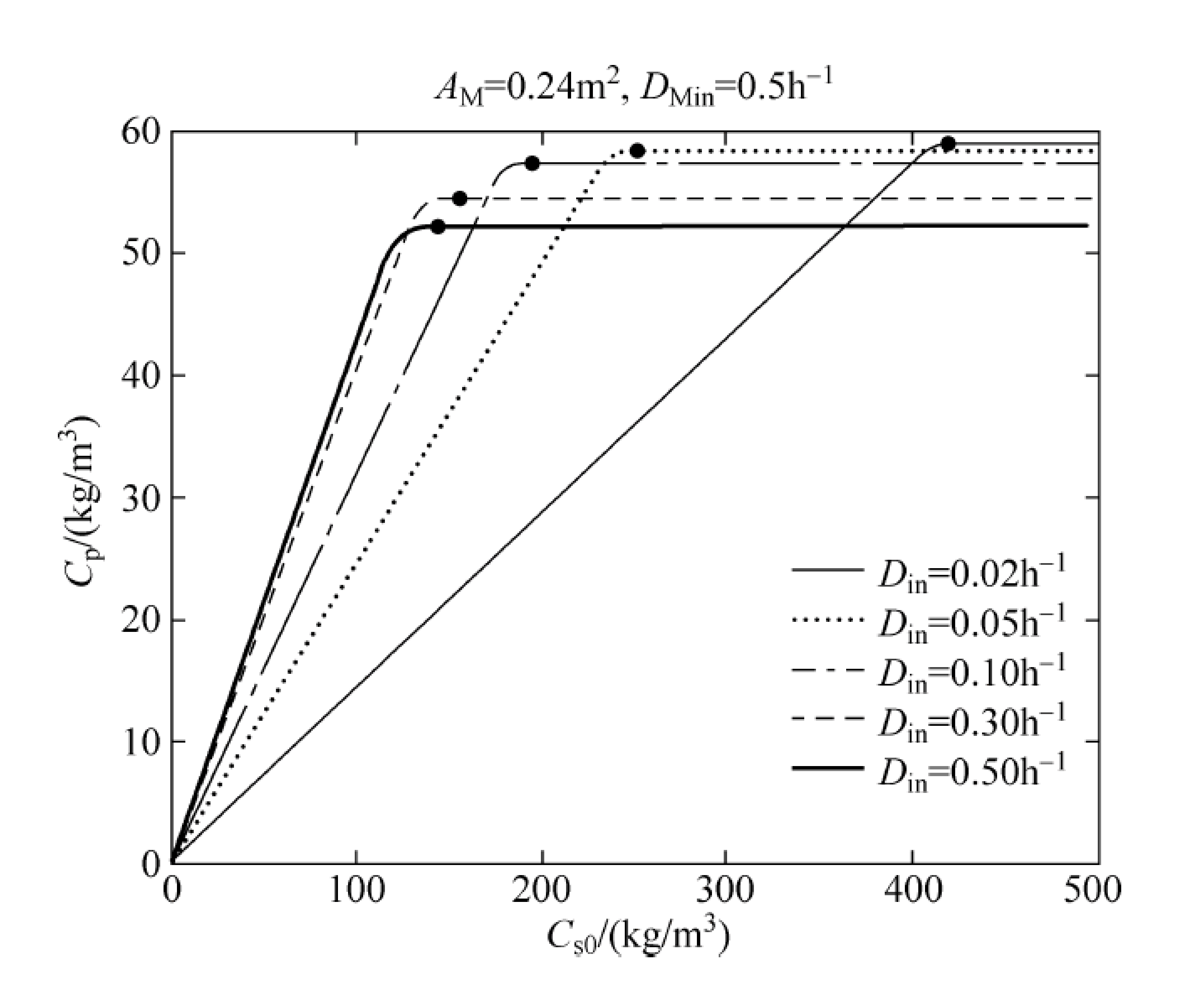


图 5-10 稳态解及其中的 Hopf 奇异点

从图 5-10 中可以看到，产物浓度随着初始底物浓度的增大而增大，当增大到一定程度之后，不再变化，这是由于系统中反应过程处于饱和状态，新增加的底物无法再被消耗。可以看到，不同情况下，稳态解曲线上都存在 Hopf 奇异点，同时随着进料稀释速率的增加，最大产物浓度减小。在图 5-10 中的几种情况下，Hopf 奇异点均位于转化率较高的区域。具体的计算数值如表 5-4 所示。

表 5-4 当 $A_M=0.24m^2$，$D_{Min}=0.5h^{-1}$ 时系统 Hopf 奇异点的分布

D_{in}/h^{-1}	C_{s0}/(kg/m³)	C_p/(kg/m³)	C_{pM}/(kg/m³)	Lyapunov 第一系数 $l_1/10^{-4}$
0.02	418.671	58.833	58.526	−3.048
0.05	250.692	58.201	57.897	−1.375
0.1	195.376	57.267	56.968	−1.070
0.3	155.680	54.330	54.047	−1.222
0.5	144.557	52.050	51.780	−1.574

同样，从表 5-4 中可以看到，这些 Hopf 奇异点的 Lyapunov 第一系数均小于零，说明在这些 Hopf 奇异点上会产生超临界 Hopf 分岔现象，产生稳定持续的振荡。在初始底物浓度和膜侧稀释速率组成的操作参数平面上，Hopf 奇异点的分布如图 5-11 所示。

从图 5-11 中可以看到，在每条奇异点分布曲线上都存在拐点，当经过该点之后初始底物浓度的影响不再显著。通过计算求解得到奇异点在操作参数域上的分布，对于选择适当的操作点，以及分析不同操作点可能存在的潜在风险具有指导意义。

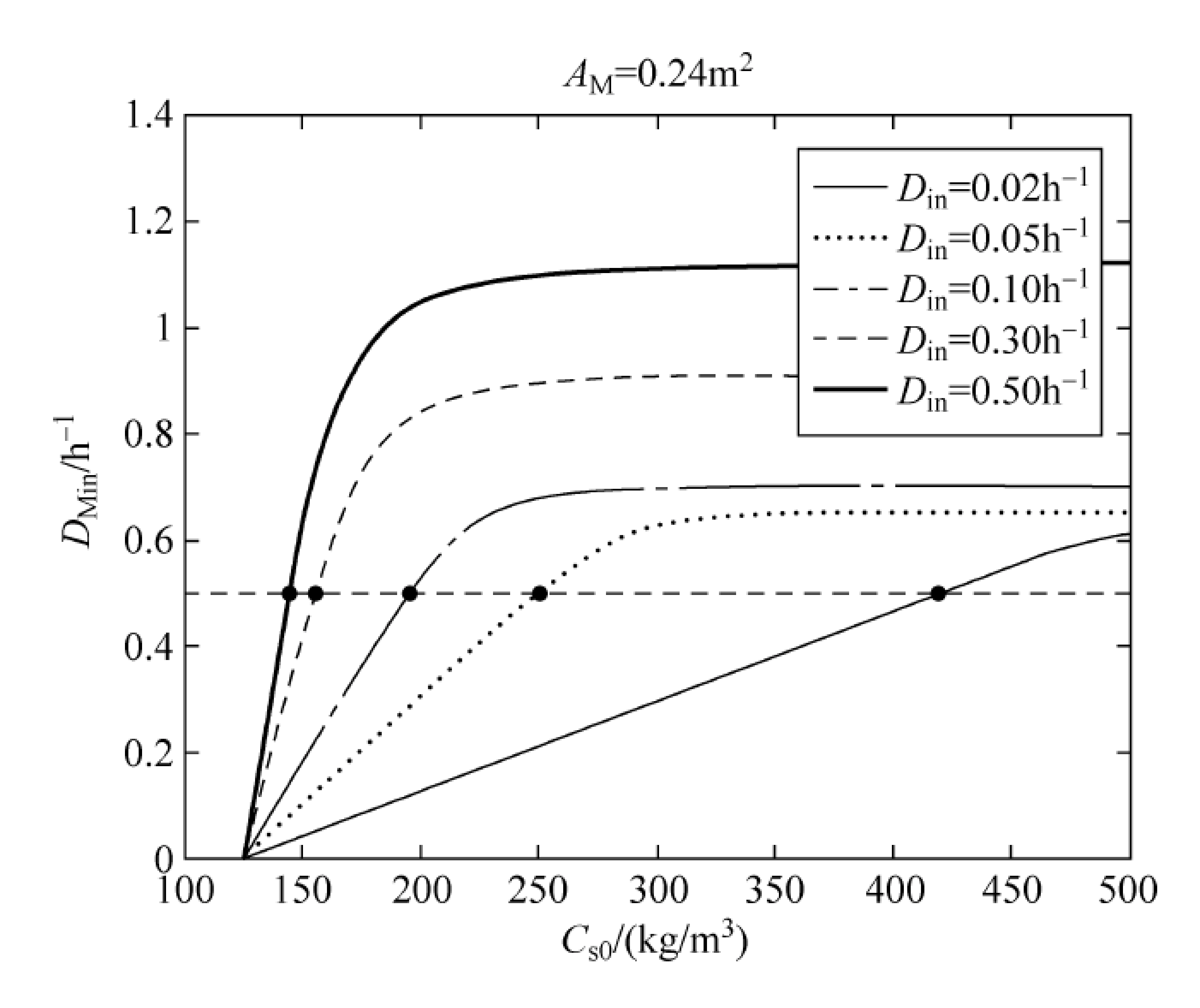


图 5-11　操作参数域上的奇异点分布

实例 3：D_{in}和 D_{Min}

在这个实例中，我们来分析膜两侧的稀释速率的影响。计算结果如图 5-12 所示。从中可以看到，当膜侧的稀释速率很小时，反应体系中的产物浓度达到最大值。之后随着膜侧稀释速率的增加，产物浓度随着膜侧稀释速率的增大而逐渐降低，初始底物浓度的增加能够延缓降低过程。Hopf 奇异点的数值如表 5-5 所示。

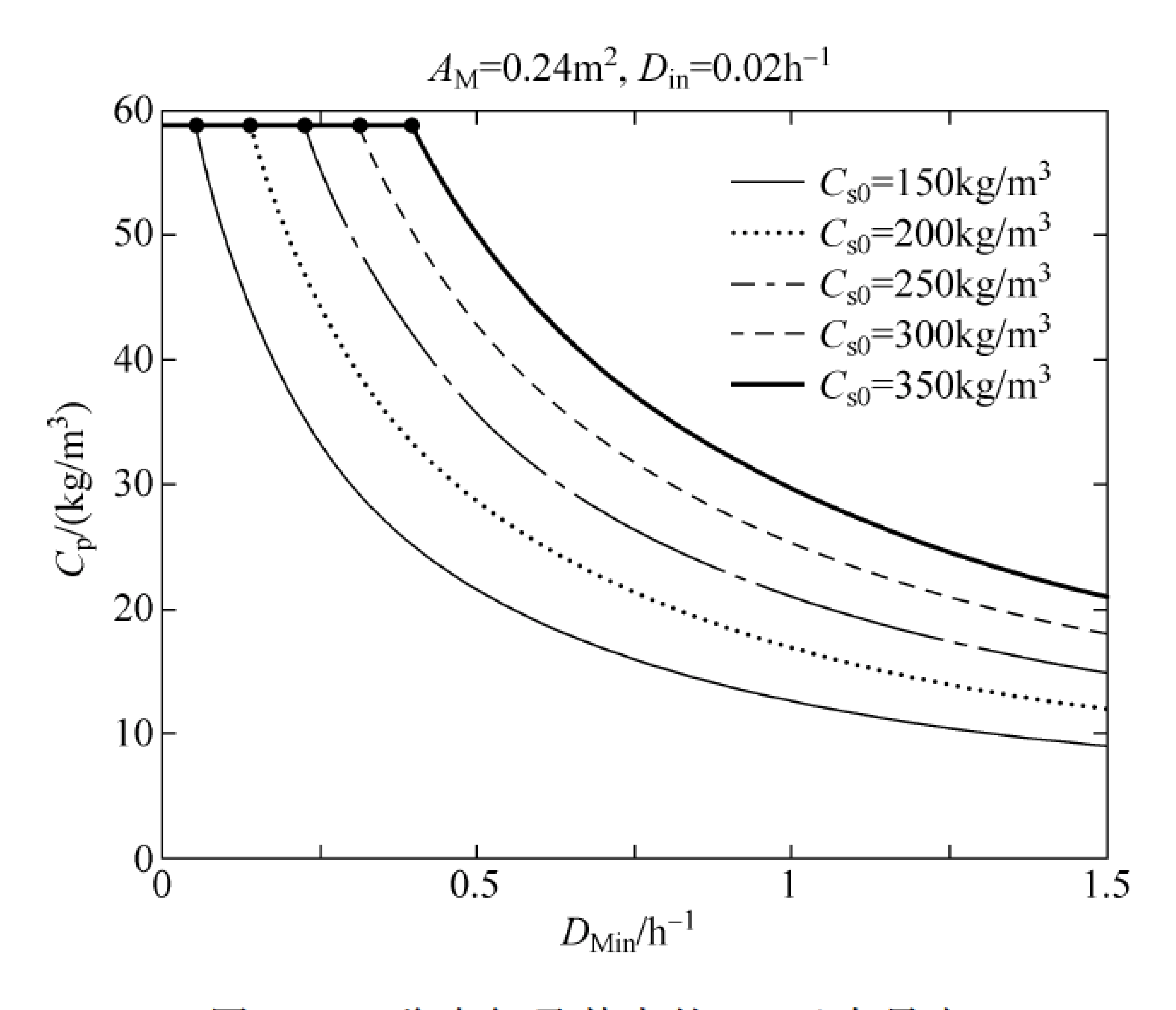


图 5-12　稳态解及其中的 Hopf 奇异点

表 5-5　当 $D_{in}=0.02h^{-1}$，$A_M=0.24m^2$ 时系统中的 Hopf 奇异点

C_{s0}/(kg/m³)	D_{Min}/h^{-1}	C_p/(kg/m³)	C_{pM}/(kg/m³)	Lyapunov 第一系数 $l_1/10^{-3}$
150	0.049	58.701	58.671	−5.710
200	0.133	58.731	58.648	−3.884
250	0.218	58.757	58.622	−2.598
300	0.302	58.781	58.594	−1.651
350	0.386	58.803	58.565	−0.949

从表 5-5 中可以看到，Hopf 奇异点产生在具有最大产物浓度的区域，随着膜侧稀释速率的增加，或者初始底物浓度的增加，系统中的 Hopf 奇异点的产物浓度、膜侧的产物浓度变化不大。Hopf 奇异点在系统稀释速率和膜侧稀释速率组成的操作域上的分布如图 5-13 所示。

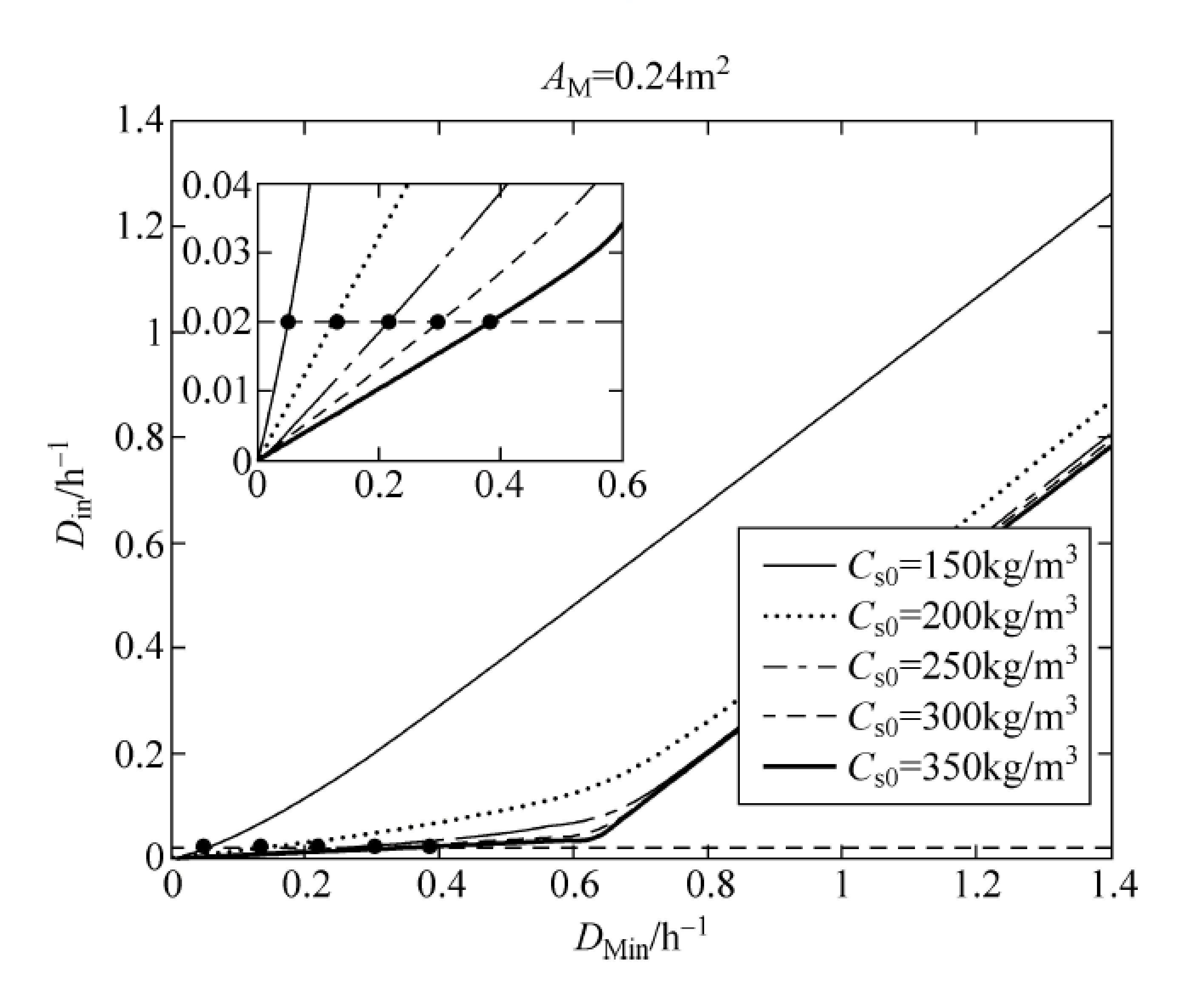


图 5-13　操作参数域上的 Hopf 奇异点分布

从图 5-13 中可以看到，在低初始底物浓度情况下，Hopf 奇异点出现在膜侧稀释速率和进料稀释速率几乎相同的操作点，随着初始底物浓度的增加，Hopf 奇异点集中在低进料稀释速率高膜侧稀释速率的操作区域。

从以上的分析可知，我们研究的操作变量中初始底物浓度、膜侧稀释速率、进料稀释速率对于系统的产物浓度影响显著，同时 Hopf 奇异点的分布也受到这些参数的影响，因此，化工过程设计中要同时考虑这些影响因素。

5.4.4　结果讨论

在本节中，对四个重要的操作变量，进料稀释速率、膜侧稀释速率、初始底

物浓度和汽化膜面积的影响进行了分析。通过研究发现：

（1）在当前的发酵体系中，系统的 Hopf 奇异点与最高转化率的操作点很接近，因此需要对 Hopf 奇异点进行深入研究。

（2）增加膜侧的稀释速率会减缓产物最大浓度峰值的出现，同时 Hopf 奇异点与最高转化率点的距离也有所增加。

（3）Hopf 奇异点经常出现在低进料稀释速率和低初始底物浓度的区域，没有特定的区域可以确定排除 Hopf 奇异点出现的可能性。

（4）汽化膜的面积对于系统中变量的影响不是很显著，当汽化膜面积发生变化时，Hopf 奇异点的位置变化不大。

（5）从三个参数的奇异点分布曲线图上可以看到，当初始底物浓度固定、进料稀释速率较低时，产物浓度随着膜侧的稀释速率的增大而逐渐降低，但当初始底物浓度增加时，产物浓度维持较长时间的高收率。

（6）产物转化率、系统的稳定性和可控性、产物的质量都受到这些变量的影响，因此，可以通过调节这些变量来寻找最优的操作参数组合。

本节主要研究了化工过程中存在的 Hopf 奇异点及其求解方法，通过研究运动发酵单胞菌生产乙醇过程的多个变量的影响，说明体系中存在大量 Hopf 奇异点，这些奇异点给化工过程带来不利影响，因此希望能在设计阶段就考虑到这些潜在的不稳定因素，设计出稳定性更好的化工过程。

下一节中我们将讨论另一个重要的发酵体系，肺炎克雷伯菌连续发酵生产 1,3-丙二醇的过程，根据操作点距离奇异点区域的表征方法来定量描述操作点潜在的不稳定性因素，进而作为一个设计目标进行优化设计。

5.5 肺炎克雷伯菌连续发酵生产 1,3-丙二醇

5.5.1 引言

1,3-丙二醇(1,3-PD)是重要的化工原料，可以用作合成许多具有优良特性的聚合物的单体。相对于化学合成法，微生物发酵生产 1,3-丙二醇[56,57]具有原料可再生、操作简便、反应条件温和、副产物较少、环境污染小等优点。随着石油资源的日益匮乏，利用可再生资源发酵生产 1,3-丙二醇的方法越来越受到关注。可以用来生产 1,3-丙二醇的微生物有 *Klebsiella*（*K. pneumoniae*）、*Enterobacter*（*E. agglomerans*）、*Citrobacter*（*C. freundii*）、*Lactobacilli*（*L. brevis* 和 *L. buchneri*）、*C. butyricum* 和 *C. pasteurianum* [58]，其中使用

Klebsiella pneumoniae（肺炎克雷伯菌）的生产工艺因为高产[59]而广泛应用，以甘油为底物发酵制备1,3-丙二醇的方法更是研究的热点[60]，这不仅因为甘油是一种可再生资源，而且随着生物柴油生产规模的不断扩大，其副产物甘油[61,62]的产量不断增加，成本不断下降，使得以甘油为底物发酵制备1,3-丙二醇的工艺路线越来越具有竞争力[59,63,64]。

5.5.2　发酵过程描述

一个典型的发酵工艺如图5-14所示，文献[65]报道生产成本中超过50%用来从发酵液中分离产物，因此，提高生产过程中产物的浓度，并且确保产品的质量对于降低生产成本、增加经济效益具有重要意义。因此，本节通过研究分析其中可能存在的影响生产过程稳定性的奇异点进行优化设计。

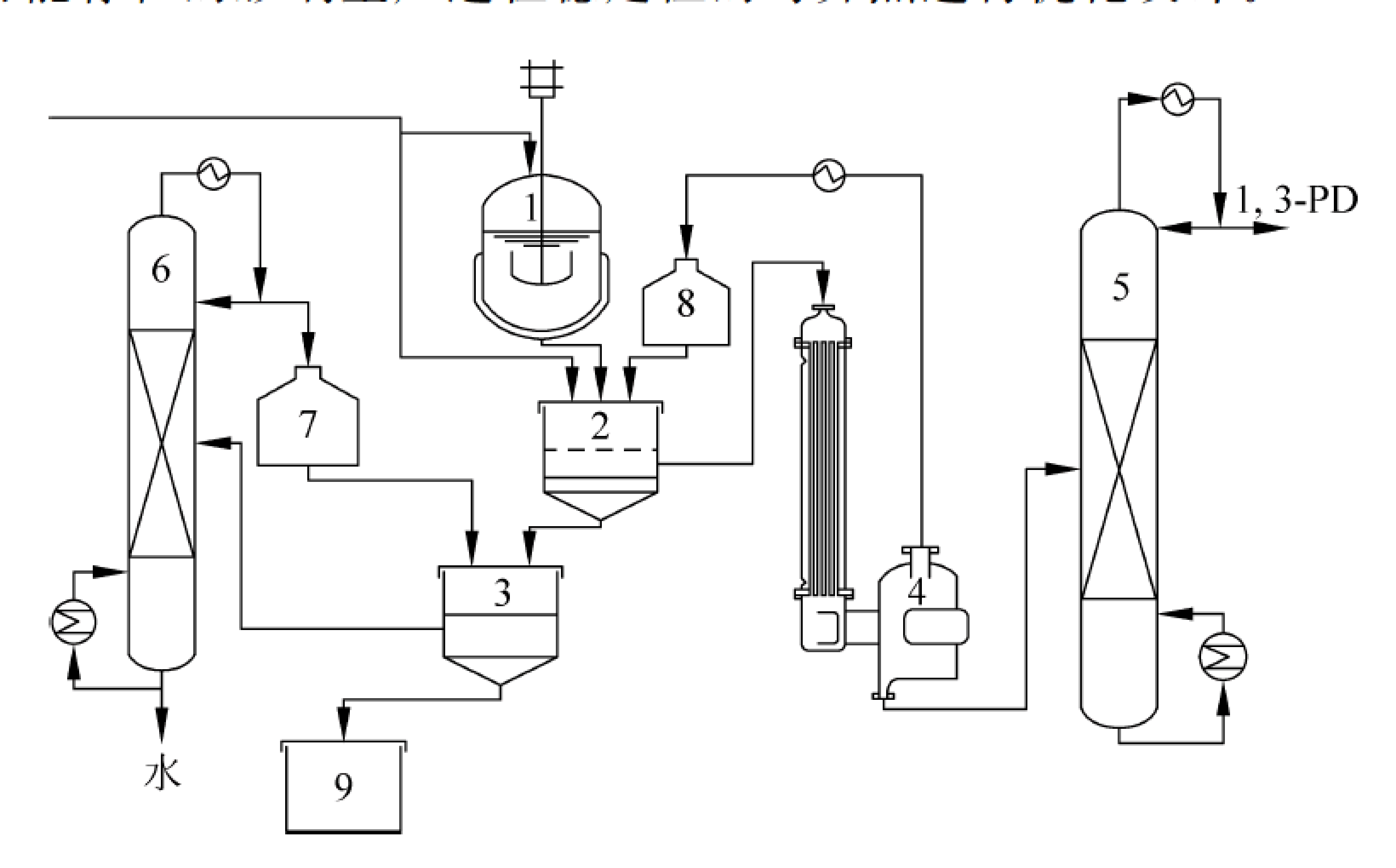


图5-14　双水相萃取分离1,3-PD的工艺流程

1—发酵罐；2—双水相萃取器；3—硫酸铵回收器；4—降膜蒸发器；5—精馏塔；6—甲醇回收塔；7—甲醇储罐；8—乙醇储罐；9—硫酸铵储罐

5.5.3　厌氧发酵过程的代谢路径

在这个发酵过程中，所有的底物、中间产物及产物在细胞内外的代谢路径[58,59,66,67]如图5-15所示。

5.5.4　发酵过程的模型

为了对该发酵过程的发酵动力学进行深入研究，建立其发酵过程的准确数

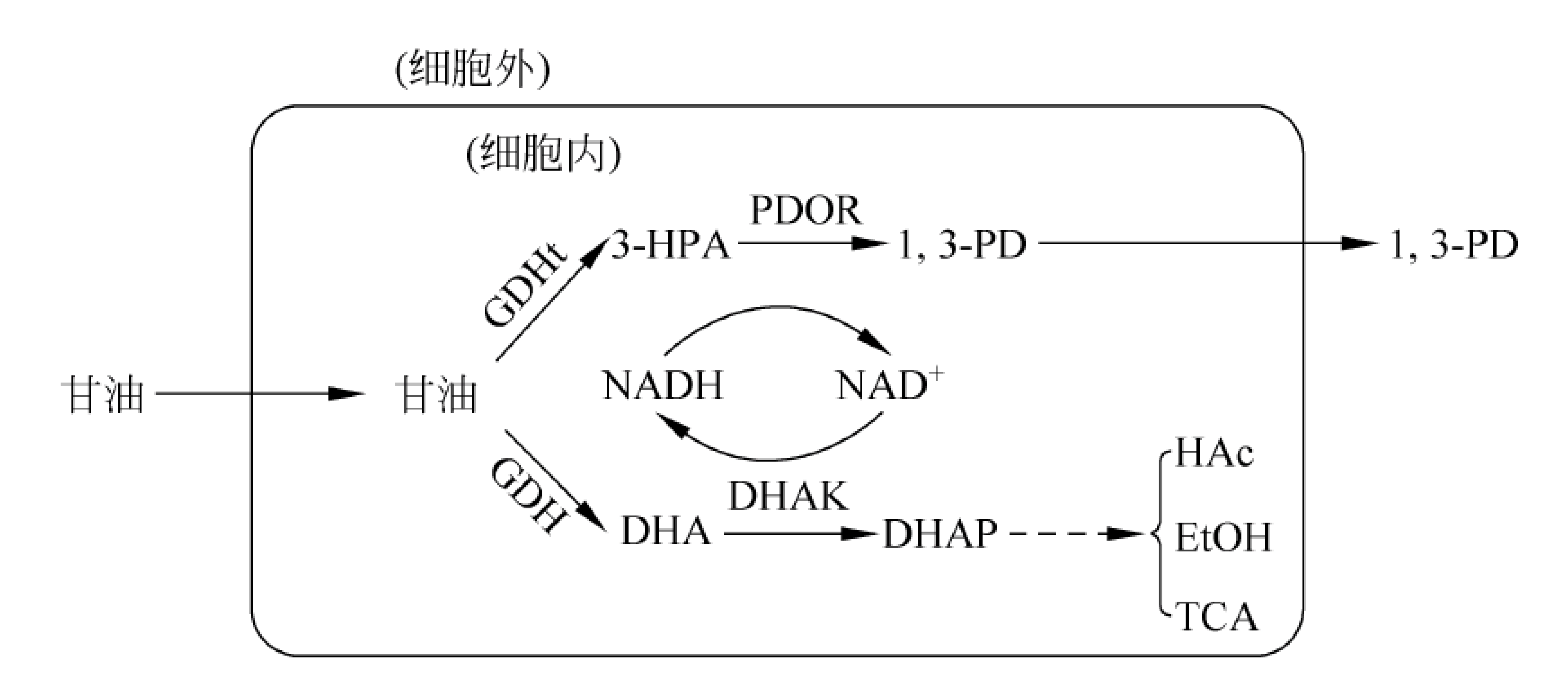


图 5-15　厌氧发酵过程的代谢路径[59]

学模型的工作一直在不断推进。不同于只考虑生物基质、底物和产物三种物质浓度的简化模型[68]，细胞内部的物质的浓度也被考虑到新模型的建立过程中。例如，考虑甘油主动运输及 1，3-丙二醇被动扩散的跨膜方式建立含有 5 个动态方程的模型，分析表明该过程模型存在多稳态[69]现象，在特定条件下存在最优解[70]，以此模型为基础可以进行优化控制以提高操作稳定性[71]。为了进一步表征细胞内发生的复杂反应过程，在之前模型的基础上考虑 3-羟基丙醛(3-HPA)对细胞生长的抑制作用，建立含有 8 个动态方程的数学模型，在新模型中建立参数辨识模型回归参数[72,73]，通过大规模的数值计算[74]，确定未知的动力学方程参数[75]。最终在 37℃和 pH 7.0 时建立模型如下：

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}C_{\mathrm{b,ext}}}{\mathrm{d}t} = (\mu - D)C_{\mathrm{b,ext}} \\ \dfrac{\mathrm{d}C_{\mathrm{s,ext}}}{\mathrm{d}t} = D(C_{\mathrm{s0}} - C_{\mathrm{s,ext}}) - q_2 C_{\mathrm{b,ext}} \\ \dfrac{\mathrm{d}C_{\mathrm{b,ext}}}{\mathrm{d}t} = q_3 C_{\mathrm{b,ext}} - DC_{\mathrm{p,ext}} \\ \dfrac{\mathrm{d}C_{\mathrm{a,ext}}}{\mathrm{d}t} = q_4 C_{\mathrm{b,ext}} - DC_{\mathrm{a,ext}} \\ \dfrac{\mathrm{d}C_{\mathrm{e,ext}}}{\mathrm{d}t} = q_5 C_{\mathrm{b,ext}} - DC_{\mathrm{e,ext}} \\ \dfrac{\mathrm{d}C_{\mathrm{s,in}}}{\mathrm{d}t} = \dfrac{\dfrac{54.664C_{\mathrm{s,ext}}}{C_{\mathrm{s,ext}} + 1.34} - q_2}{0.151} - DC_{\mathrm{s,in}} \\ \dfrac{\mathrm{d}C_{\mathrm{h,in}}}{\mathrm{d}t} = \dfrac{11.701C_{\mathrm{s,in}}}{0.53\left(1 + \dfrac{C_{\mathrm{h,in}}}{220.319}\right) + C_{\mathrm{s,in}}} - \dfrac{36.35C_{\mathrm{h,in}}}{\dfrac{C_{\mathrm{h,in}}^2}{8.85} + C_{\mathrm{h,in}} + 0.14} - DC_{\mathrm{h,in}} \\ \dfrac{\mathrm{d}C_{\mathrm{p,in}}}{\mathrm{d}t} = \dfrac{11.701C_{\mathrm{h,in}}}{\dfrac{C_{\mathrm{h,in}}^2}{8.85} + C_{\mathrm{h,in}} + 0.14} - 25.317(C_{\mathrm{p,in}} + C_{\mathrm{p,exp}}) - DC_{\mathrm{p,in}} \end{cases} \tag{5-8}$$

其中

$$\begin{cases}\mu = 0.67\dfrac{C_{s,ext}(t)}{C_{s,ext}(t)+0.28}\left(1-\dfrac{C_{s,ext}(t)}{C_{s,ext}^*}\right)\left(1-\dfrac{C_{p,ext}(t)}{C_{p,ext}^*}\right)\left(1-\dfrac{C_{a,ext}(t)}{C_{a,ext}^*}\right) \\ \qquad \times\left(1-\dfrac{C_{e,ext}(t)}{C_{e,ext}^*}\right)\left(1-\dfrac{C_{h,in}(t)}{C_{h,in}^*}\right) \\ q_2 = 50.05\dfrac{C_{s,ext}(t)}{C_{s,ext}(t)+1.34} \\ q_3 = -2.69+67.69\mu+26.59\dfrac{C_{s,ext}(t)}{C_{s,ext}(t)+15.50} \\ q_4 = -0.97+33.07\mu+5.74\dfrac{C_{s,ext}(t)}{C_{s,ext}(t)+85.71} \\ q_5 = q_2\left(\dfrac{0.025}{0.06+DC_{s,ext}(t)}+\dfrac{5.18}{50.45+DC_{s,ext}(t)}\right)\end{cases} \tag{5-9}$$

在上式中，C_i 代表物质 i 的浓度，具体变量的含义及单位参见表 5-6；中间变量定义为：$\mu=\mu(t)$是细胞的比生长速率，$q_2=q_2(t)$是底物的消耗速率，$q_3=q_3(t)$是 1,3-丙二醇的生成速率，$q_4=q_4(t)$是醋酸的生成速率，$q_5=q_5(t)$是乙醇的生成速率。

表 5-6 变量的含义及单位

变　量	含　义	单　位
$C_{b,ext}$	细胞外的生物质浓度	mmol/L
$C_{s,ext}$	细胞外的甘油浓度	mmol/L
$C_{p,ext}$	细胞外的 1,3-PD 浓度	mmol/L
$C_{a,ext}$	细胞外的醋酸浓度	mmol/L
$C_{e,ext}$	细胞外的乙醇浓度	mmol/L
$C_{s,in}$	细胞内的甘油浓度	mmol/L
$C_{h,in}$	细胞内的 3-HPA 浓度	mmol/L
$C_{p,in}$	细胞内的 1,3-PD 浓度	mmol/L
D	进料稀释速率	h^{-1}
C_{s0}	初始底物浓度	mmol/L

反应过程中的各个物质的极限浓度[64]列在表 5-7 中。

表 5-7 物质的极限浓度

符　号	物　质	数　值	单　位
$C_{b,ext}^*$	生物质	15	mmol/L
$C_{s,ext}^*$	甘油	2039	mmol/L
$C_{p,ext}^*$	1,3-PD	940	mmol/L
$C_{a,ext}^*$	乙酸	1024	mmol/L
$C_{e,ext}^*$	乙醇	361	mmol/L
$C_{s,in}^*$	甘油	2039	mmol/L

续表

符　　号	物　　质	数　　值	单　　位
$C^*_{h,in}$	3-HPA	80	mmol/L
$C^*_{p,in}$	1,3-PD	940	mmol/L

5.5.5　奇异点及振荡现象

这是一个复杂的发酵过程，由于强非线性特性，系统中存在 Hopf 奇异点，同时从这些奇异点还引发持续的振荡现象。模型的初值如表 5-8 所示。

表 5-8　参数的初值

变　　量	数　　值	单　　位
$C_{b,ext}$	2.340	mmol/L
$C_{s,ext}$	333.439	mmol/L
$C_{p,ext}$	690.063	mmol/L
$C_{a,ext}$	161.547	mmol/L
$C_{e,ext}$	72.988	mmol/L
$C_{s,in}$	304.340	mmol/L
$C_{h,in}$	0.066	mmol/L
$C_{p,in}$	687.496	mmol/L
C_{s0}	1600.000	mmol/L
D	0.10	l/h

系统的稳态解如图 5-16 所示，其中包括极限点（LP），分支点（BP），还有 Hopf 奇异点（H）。

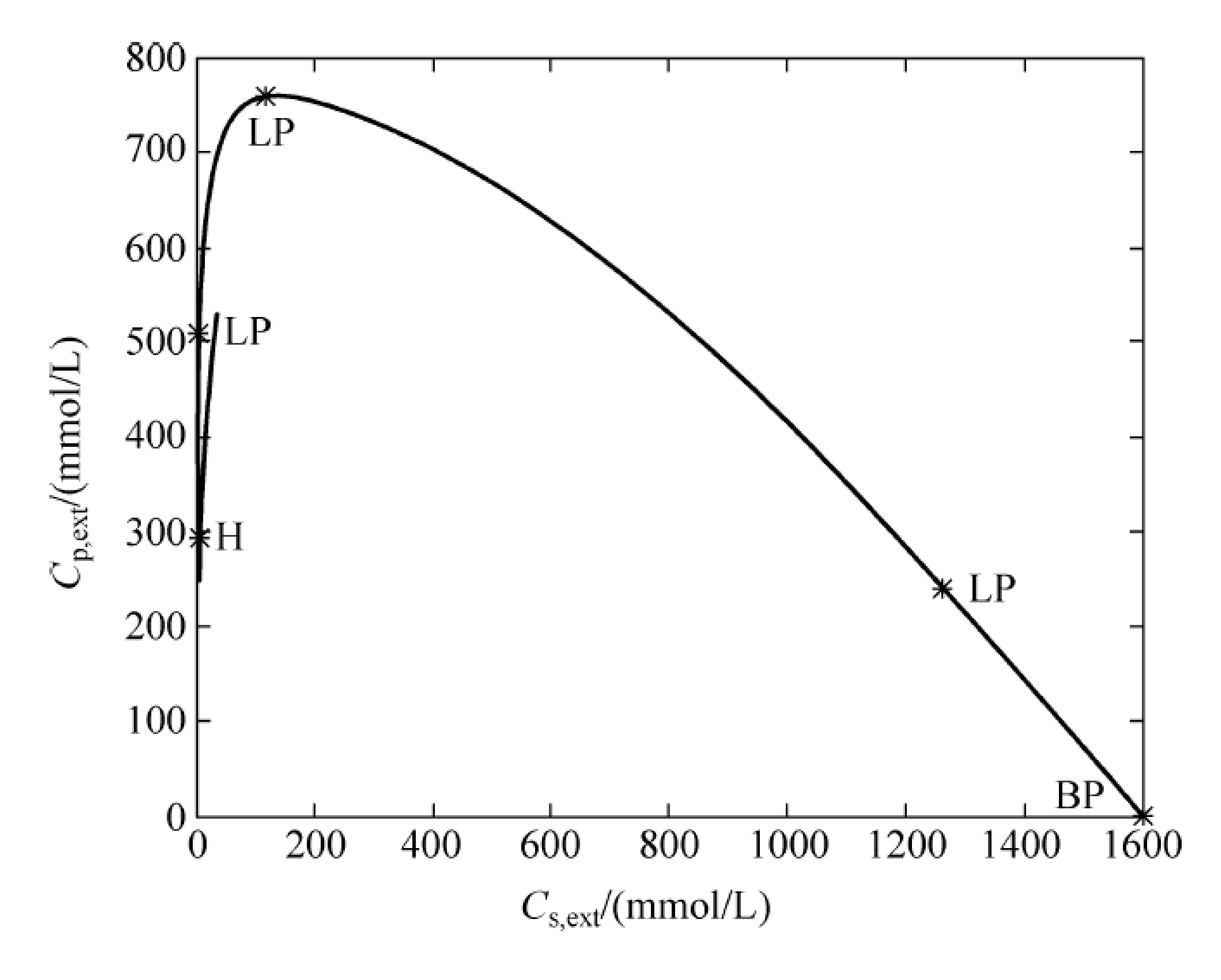


图 5-16　稳态解及 Hopf 奇异点

在 Hopf 奇异点对应的操作参数及状态变量的数值如表 5-9 所示。

表 5-9　奇异点的操作参数和状态变量的数值

变　　量	数　　值	单　　位
$C_{b,ext}$	0.688	mmol/L
$C_{s,ext}$	8.438	mmol/L
$C_{p,ext}$	292.858	mmol/L
$C_{a,ext}$	5.979	mmol/L
$C_{e,ext}$	345.730	mmol/L
$C_{s,in}$	1411.505	mmol/L
$C_{h,in}$	0.067	mmol/L
$C_{p,in}$	292.791	mmol/L
C_{s0}	1600.000	mmol/L
D	0.0187	l/h

1,3-丙二醇发酵体系中存在 Hopf 奇异点，在奇异点周围会产生周期性的振荡，对应为极限环，如图 5-17 所示。

5.5.6　Hopf 奇异点区域

对于这个体系来说，随着操作条件的变化，系统中的 Hopf 奇异点的位置也会发生变化，在两个主要参数组成的操作域内，Hopf 奇异点随操作参数的变化如图 5-18 所示。在求解出所有的 Hopf 奇异点分布之后，就能得到规避这些奇异点区域的方法。

5.5.7　定量描述操作点到奇异点区域的表征方法

针对操作参数域上的奇异点，在计算过程中，需要考虑到奇异点的距离，在这里我们定义一个简单的指标 DI，来定量描述操作参数与奇异点区域的距离：

$$\mathrm{DI} = \min\left(\frac{\delta w}{\Delta W}, \frac{\delta h}{\Delta H}\right)$$

DI 表达式对应的示意图见图 5-19，DI 表示操作点与奇异点组成的区域的横纵坐标相对距离的最小值，其中 δw 表示操作点距离奇异点曲线的水平距离，δh 表示操作点距离奇异点曲线的竖直距离，而 ΔW 表示奇异点组成的区域的

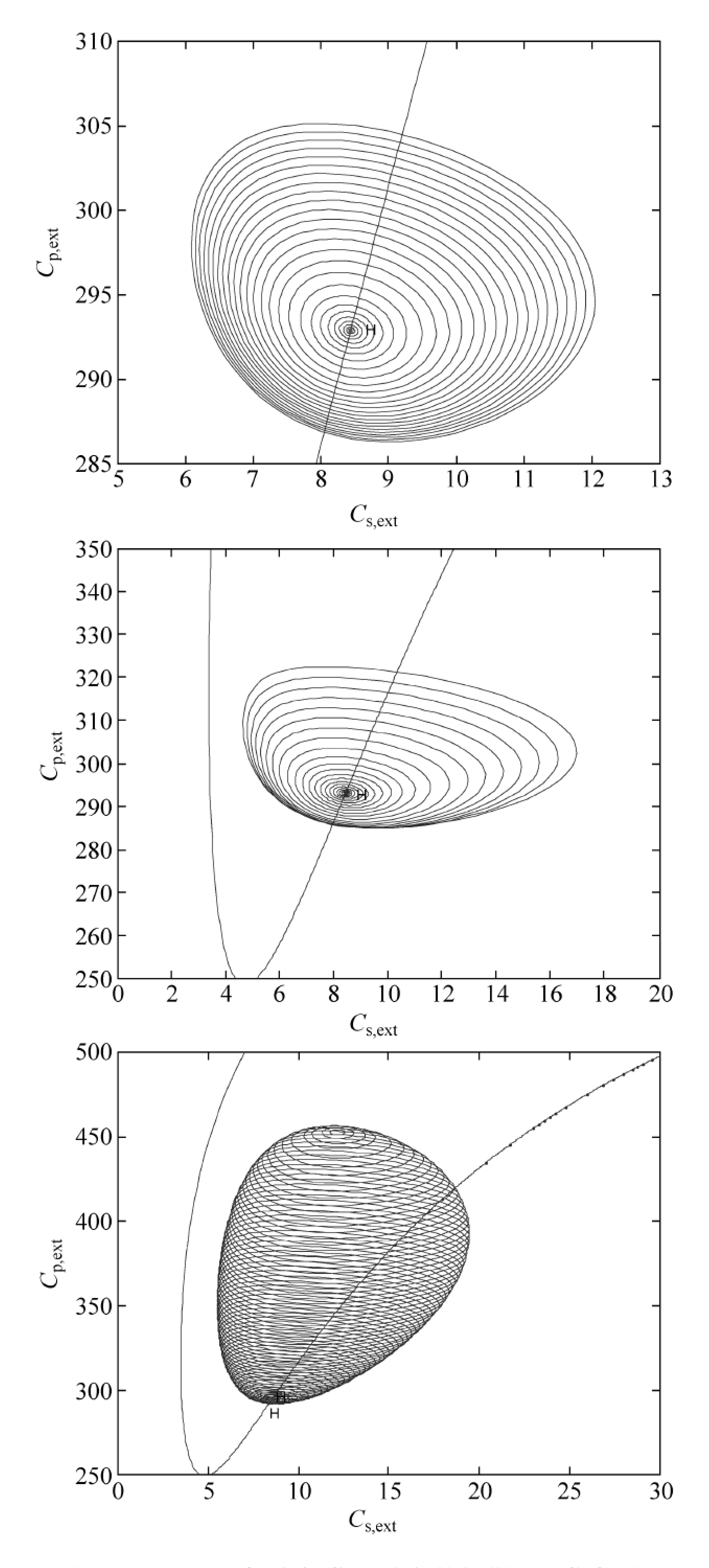


图 5-17 Hopf 奇异点附近引发的极限环(附彩图)

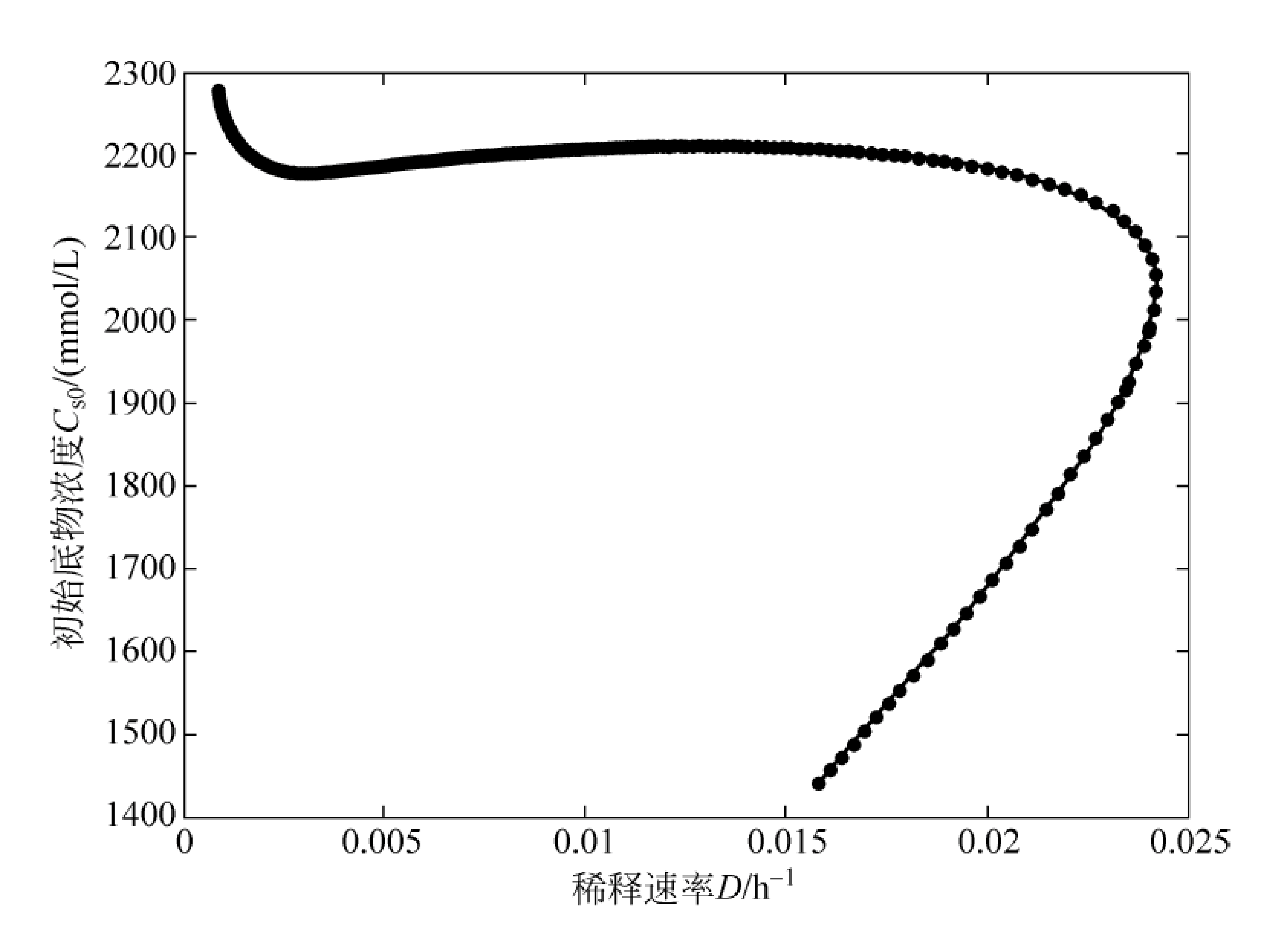


图 5-18　操作参数域上的 Hopf 奇异点

宽度，ΔH 表示奇异点组成的区域的高度。从图 5-19 中可以看到，对于操作点 P 而言，对应的 DI 为 P 点与奇异点区域的最小相对距离。对于个别操作点，如果只在一个方向上与奇异点曲线有交点，那么 DI 就用这个方向上的相对距离来衡量，例如对图 5-19 中 P′点而言，$\mathrm{DI}=\dfrac{\delta w'}{\Delta W}$。通过这种方法，我们可以初步尝试定量描述操作点与奇异点区域的相对距离，从而可以对不同的操作点进行比较，进而可以对操作点可能落入奇异点区域的潜在风险进行表征。

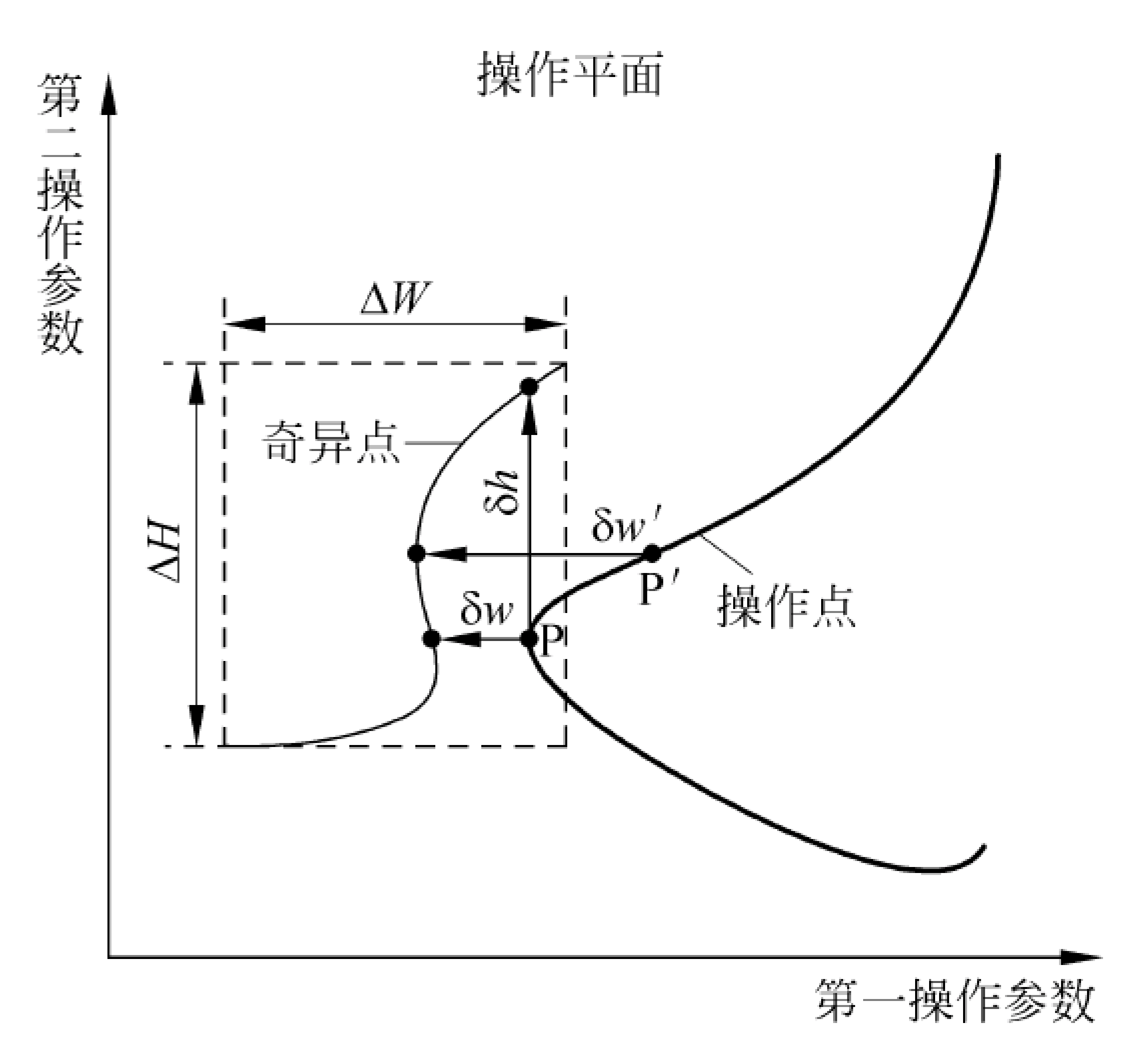


图 5-19　定量描述操作参数与奇异点区域的指标

在量化表征操作点与奇异点区域的距离之后，可以通过优化方法来计算最佳的操作参数，计算框架如图 5-20 所示。

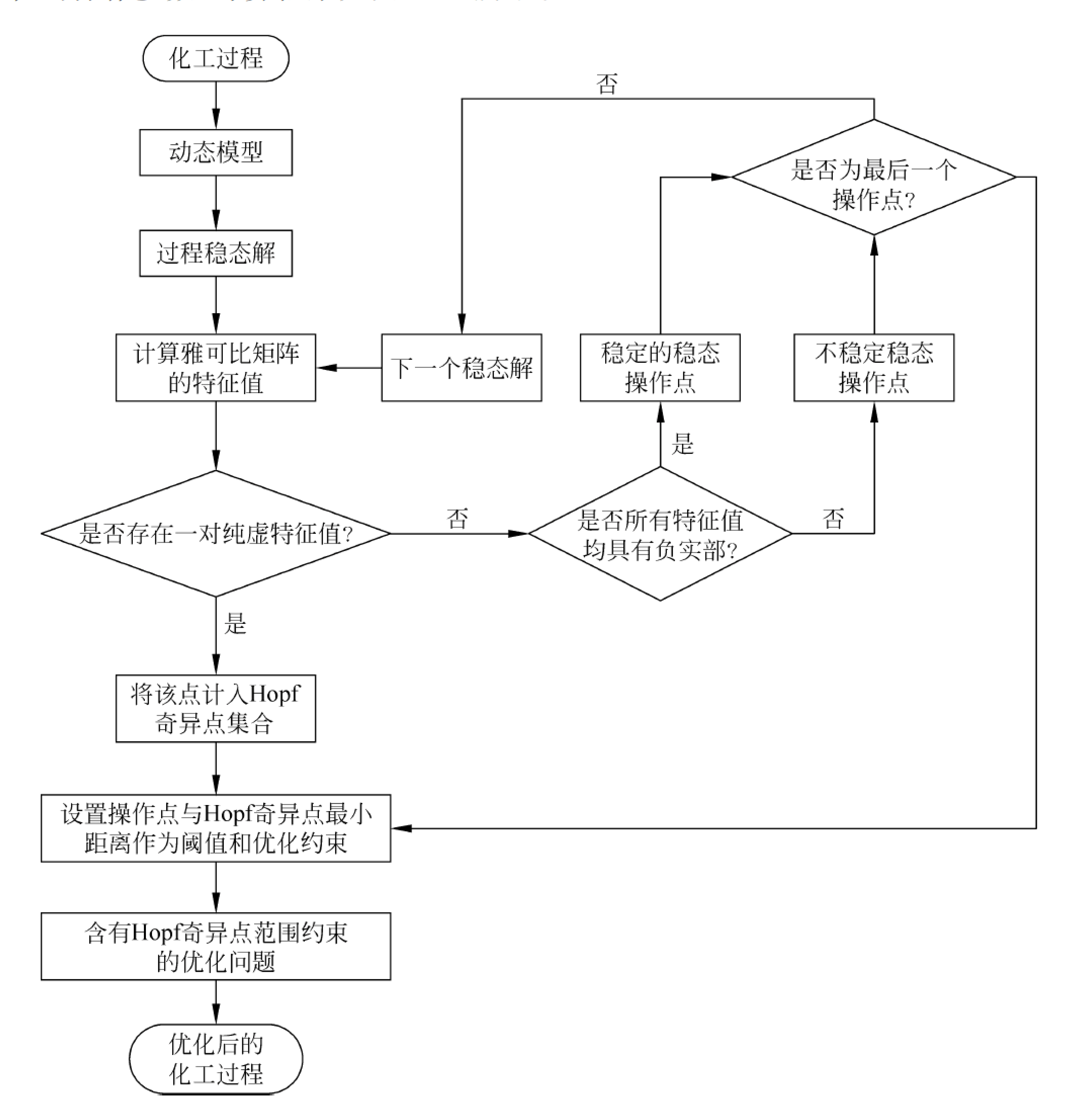


图 5-20　优化设计框架

5.5.8　1,3-丙二醇生产过程的优化设计

我们以产物浓度最大为优化目标构造优化问题，这里先不考虑操作点与奇异点区域距离限制以及稳定性限制，通过求解计算得到最优的操作条件，与之后考虑操作点与奇异点区域距离的约束条件的计算结果进行比较。这里的优化问题描述如下式所示：

$$\begin{cases} \max C_{p,ext} \\ \text{s.t.}\ (\mu - D)C_{b,ext} = 0 \\ \quad D(C_{s0} - C_{s,ext}) - q_2 C_{b,ext} = 0 \\ \quad q_3 C_{b,ext} - DC_{p,ext} = 0 \\ \quad q_4 C_{b,ext} - DC_{a,ext} = 0 \\ \quad q_5 C_{b,ext} - DC_{e,ext} = 0 \\ \quad (54.664 C_{s,ext}/(C_{s,ext} + 1.34) - q_2)/0.151 - DC_{s,in} = 0 \\ \quad 11.701 C_{s,in}/(0.53(1 + C_{h,in}/220.319) + C_{s,in}) \\ \qquad - 36.35 C_{h,in}/(C_{h,in}^2/8.85 + C_{h,in} + 0.14) - DC_{h,in} = 0 \\ \quad 11.701 C_{h,in}/(C_{h,in}^2/8.85 + C_{h,in} + 0.14) \\ \qquad - 25.317(C_{p,in} - C_{p,ext}) - DC_{p,in} = 0 \\ \quad D \geqslant 0.01 \\ \quad D \leqslant 0.25 \\ \quad C_{s0} \geqslant 400 \\ \quad C_{s0} \leqslant 2000 \end{cases} \tag{5-10}$$

在这个优化问题中，我们以产物浓度 $C_{p,ext}$ 最大为优化目标，优化变量为初始底物浓度与进料稀释速率，通过计算得到最优的操作条件以及对应的各个物质的浓度如表 5-10 所示。

表 5-10 优化计算结果

操作条件		胞外					胞内		
甘油 C_{s0}/(mmol/L)	稀释速率 D/h^{-1}	1,3-PD $C_{p,ext}$/(mmol/L)	生物质 $C_{b,ext}$/(mmol/L)	甘油 $C_{s,ext}$/(mmol/L)	乙酸 $C_{a,ext}$/(mmol/L)	乙醇 $C_{e,ext}$/(mmol/L)	甘油 $C_{s,in}$/(mmol/L)	3-HPA $C_{h,in}$/(mmol/L)	1,3-PD $C_{p,in}$/(mmol/L)
400	0.366	306.507	2.721	39.785	96.295	29.323	80.831	0.066	302.288
500	0.321	363.181	2.969	49.173	108.587	35.972	92.690	0.066	358.781
600	0.282	414.329	3.126	58.165	118.332	42.797	105.824	0.066	409.907
700	0.248	460.870	3.206	66.884	125.981	49.846	120.551	0.066	456.537
800	0.219	503.534	3.223	75.399	131.882	57.163	137.248	0.066	499.367
900	0.192	540.793	3.268	64.667	133.603	70.516	156.047	0.066	536.873
1000	0.169	579.450	3.104	91.961	139.486	72.771	178.591	0.066	575.763
1100	0.147	613.570	2.983	100.038	141.587	81.150	204.683	0.066	610.168
1200	0.128	645.589	2.825	109.145	142.965	89.650	235.729	0.066	642.488
1300	0.110	675.809	2.643	115.769	143.134	99.314	273.534	0.066	673.022
1400	0.094	704.471	2.434	123.392	142.814	109.216	320.220	0.066	702.002
1500	0.080	731.814	2.203	130.826	141.901	119.759	379.373	0.067	729.664

续表

操作条件		胞外					胞内		
甘油 C_{s0}/(mmol/L)	稀释速率 D/h^{-1}	1,3-PD $C_{p,ext}$/(mmol/L)	生物质 $C_{b,ext}$/(mmol/L)	甘油 $C_{s,ext}$/(mmol/L)	乙酸 $C_{a,ext}$/(mmol/L)	乙醇 $C_{e,ext}$/(mmol/L)	甘油 $C_{s,in}$/(mmol/L)	3-HPA $C_{h,in}$/(mmol/L)	1,3-PD $C_{p,in}$/(mmol/L)
1600	0.066	758.057	1.955	138.052	140.487	131.029	456.558	0.067	756.225
1700	0.054	783.414	1.692	145.065	138.668	143.139	561.110	0.067	781.896
1800	0.043	808.101	1.417	151.885	136.544	156.259	709.909	0.067	806.890
1900	0.032	832.338	1.135	158.577	134.233	170.693	936.858	0.067	831.424
2000	0.023	856.353	0.848	165.662	131.960	187.023	1321.016	0.067	855.727
2100	0.014	880.360	0.560	173.891	130.007	207.119	2099.999	0.067	880.007
2200	0.014	883.274	0.524	341.764	152.212	183.773	2166.613	0.067	882.933

优化计算的结果如表 5-10 和图 5-21 所示，从中可以看到，以产物浓度最大为优化目标，随着进料中初始底物浓度的逐渐增加，优化计算得到的进料稀释浓度逐渐减小。当进料稀释速率小于 $0.05h^{-1}$ 时，优化计算的最佳稀释速率与 Hopf 奇异点区域重合，意味着在低进料稀释速率和高初始底物浓度区域，系统可以得到较高的产物收率，但是，由于 Hopf 奇异点区域的存在，在这片区域有

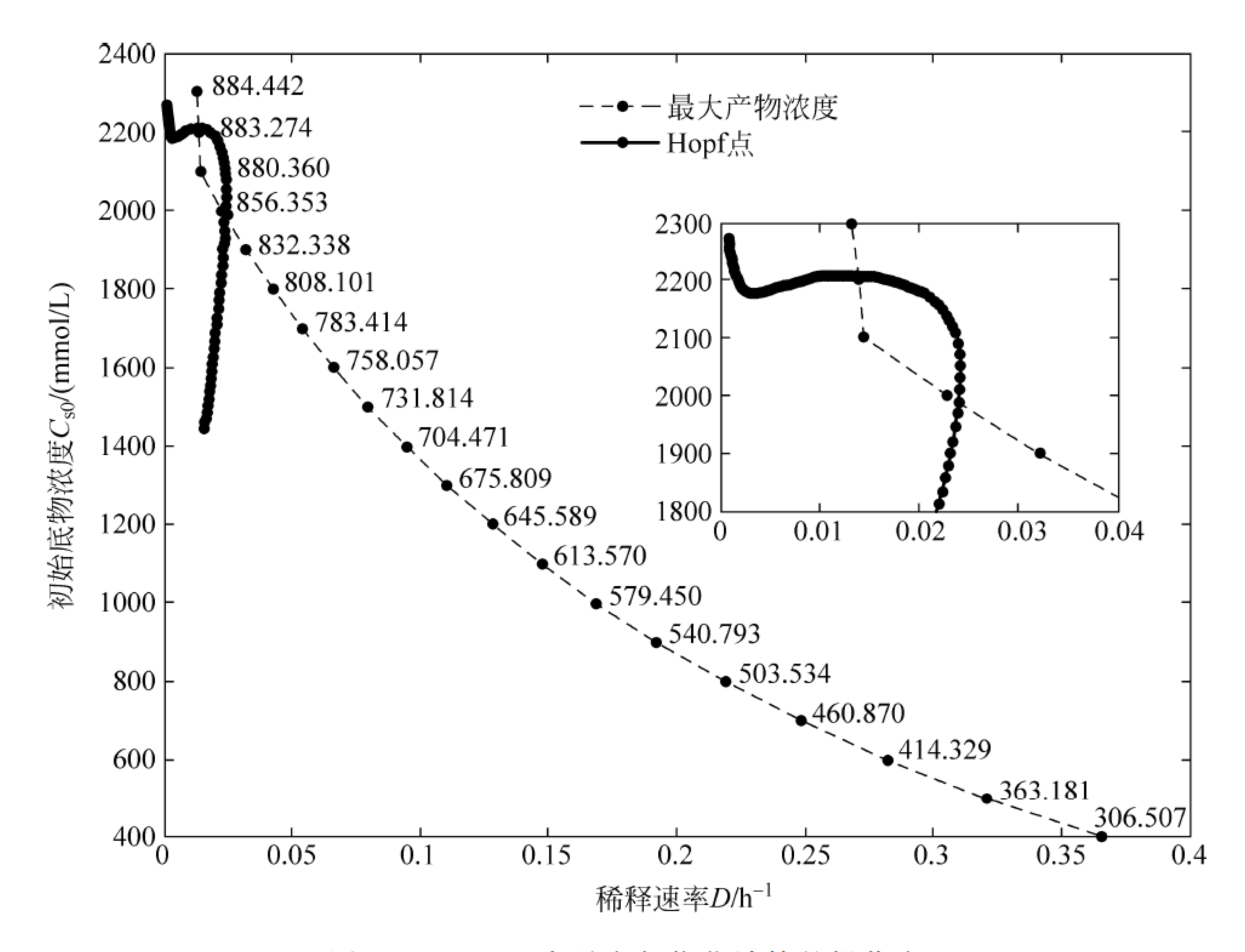


图 5-21　Hopf 奇异点与优化计算的操作点

可能引发持续的周期性振荡现象，影响系统的稳定性，降低产物的质量，对照图 5-17 可以发现，产生振荡现象时，系统的产物浓度下降可能超过 50%。因此，为了获得较高的产物浓度同时确保系统的稳定性，需要在设计过程中综合考虑 Hopf 奇异点的分布情况，尽量选取远离奇异点区域的操作点。

5.5.9　考虑 Hopf 奇异点分布的优化计算结果

之前的优化计算过程中，没有考虑操作点与奇异点区域的距离，因此，优化计算出的结果中，虽然产物收率较高，但是存在产生振荡、影响收率和产品质量的不稳定因素。由于 Hopf 奇异点集中在低稀释速率高初始底物浓度的区域，为了将奇异点区域作为约束条件，将 Hopf 奇异点对应的操作条件列于表 5-11，我们在设计过程中就可以选择操作点避开这些奇异点对应的区域。

表 5-11　Hopf 奇异点对应的操作条件

C_{s0}/(mmol/L)	D/h^{-1}	C_{s0}/(mmol/L)	D/h^{-1}
1500	0.0169	1900	0.0232
1600	0.0187	2000	0.0241
1700	0.0204	2100	0.0238
1800	0.0219		

根据之前构造的描述操作点与奇异点区域的相对距离的函数表达式 DI 和表 5-11 的数据，我们可以计算出奇异点区域的大小，奇异点区域的最值及区域大小如表 5-12 所示，进料稀释速率的最大值为 0.0242h^{-1}，最小值为 0.0009h^{-1}，进料稀释速率的数值都集中在低稀释速率的区域。而初始底物浓度的最大值为 2275.983mmol/L，最小值为 1442.124mmol/L，初始底物浓度集中在高浓度区域，所涵盖的初始底物浓度范围跨度为 833.859mmol/L。

表 5-12　奇异点区域的最值及范围

	最　大　值	最　小　值	区 间 范 围
D/h^{-1}	0.0242	0.0009	0.0233
C_{s0}/(mmol/L)	2275.983	1442.124	833.859

应用之前定义的量化表征操作点到奇异点区域的方法，我们在优化设计过程中加入关于 Hopf 奇异点的约束条件，用 DI 表示所允许的操作点到奇异点区域的最小值，这样就能够将 DI 作为优化计算问题的约束来求解。优化问题表达如下式所示：

$$\begin{cases} \max C_{p,ext} \\ s.t.\ (\mu - D)C_{b,ext} = 0 \\ \quad D(C_{s0} - C_{s,ext}) - q_2 C_{b,ext} = 0 \\ \quad q_3 C_{b,ext} - DC_{p,ext} = 0 \\ \quad q_4 C_{b,ext} - DC_{a,ext} = 0 \\ \quad q_5 C_{b,ext} - DC_{e,ext} = 0 \\ \quad (54.664C_{s,ext}/(C_{s,ext} + 1.34) - q_2)/0.151 - DC_{s,in} = 0 \\ \quad 11.701C_{s,in}/(0.53(1 + C_{h,in}/220.319) + C_{s,in}) \\ \qquad - 36.35C_{h,in}/(C_{h,in}^2/8.85 + C_{h,in} + 0.14) - DC_{h,in} = 0 \\ \quad 11.701C_{h,in}/(C_{h,in}^2/8.85 + C_{h,in} + 0.14) \\ \qquad - 25.317(C_{p,in} - C_{p,ext}) - DC_{p,in} = 0 \\ \quad D \geqslant 0.01 \\ \quad D \leqslant 0.25 \\ \quad C_{s0} \geqslant 400 \\ \quad C_{s0} \leqslant 2000 \\ \quad \mathrm{DI} \geqslant 0.5 \end{cases} \tag{5-11}$$

在这个例子中，约束条件要求 DI 大于等于 0.5，这样就能确保操作点远离奇异点所在的区域。在不同的阈值下，操作条件中进料稀释速率的临界数值计算结果如表 5-13 所示。

表 5-13　不同阈值下的临界稀释速率

C_{s0}/(mmol/L)	基准 D/h^{-1}	最优 D/h^{-1}	给定 $D(h^{-1})$时的下界			
			0.5	1	2	3
1500	0.0169	0.080	0.0285	0.0402	0.0635	**0.0868**
1600	0.0187	0.066	0.0303	0.0420	0.0653	**0.0886**
1700	0.0204	0.054	0.0320	0.0437	**0.0670**	**0.0902**
1800	0.0219	0.043	0.0335	**0.0452**	**0.0685**	**0.0918**
1900	0.0232	0.032	**0.0349***	**0.0465**	**0.0698**	**0.0931**
2000	0.0241	0.023	**0.0357**	**0.0474**	**0.0707**	**0.0940**
2100	0.0238	0.014	**0.0354**	**0.0471**	**0.0704**	**0.0937**

说明：受影响的操作参数值标记为粗体。

在表 5-13 中，当阈值设定为 0.5 时，计算表明在此约束条件下受影响的边界值有三个，这表明，在优化计算结果中，有三个操作条件需要调整以满足设定的阈值要求。对于其余的情况，之前优化计算得到的操作条件已经能够满足阈值的要求，所以考虑操作点到奇异点区域距离作为约束的优化问题计算出的结果与之前没有考虑操作点到奇异点区域距离作为约束的计算结果是相同的。

对于不同的阈值,受影响的边界的数值个数也不尽相同,随着阈值设定值的增加,受影响的边界的数值个数增加。当阈值设置为3时,所有的之前计算出的优化操作条件都需要重新调整以满足新的约束。

5.5.9.1　阈值为0.5

这里我们设定可以接受的操作点到奇异点区域的最小距离为0.5,即阈值设定为0.5。以此为约束条件,计算得到的优化结果如表5-14所示。

表5-14　阈值为0.5时的优化计算结果

C_{s0}/(mmol/L)	D/h^{-1}	最大 $C_{p,ext}$/(mmol/L)	阈值约束下的 D/h^{-1}	最优 D/h^{-1}	最大 $C_{p,ext}$/(mmol/L)
1500	0.080	731.814	0.0285	—*	—
1600	0.066	758.057	0.0303	—	—
1700	0.054	783.414	0.0320	—	—
1800	0.043	808.101	0.0335	—	—
1900	0.032	832.338	**0.0349**	0.0349	827.712
2000	0.023	856.353	**0.0357**	0.0357	823.753
2100	0.014	880.360	**0.0354**	0.0354	820.591

*未添加新约束条件的优化结果满足新添加的约束条件,优化计算结果与之前相同。

说明:受影响的操作参数值标记为粗体。

从表5-14中可以看到,在高初始底物浓度的情况下,阈值发挥作用,考虑奇异点区域作为约束的优化计算结果发生改变,当初始底物浓度较高时,即初始底物浓度分别为1900mmol/L、2000mmol/L、2100mmol/L时,对应的最大的产物浓度有所下降。从中可以看到,初始底物浓度越高,产物的最高浓度下降的数值越大,由1900mmol/L时下降的不足5mmol/L,增加到2100mmol/L时下降的接近60mmol/L。随着初始底物浓度的不断增加,在新约束条件下计算出的操作点与奇异点区域的距离增加,从而使系统在操作运行中潜在的不稳定性因素降低。

将考虑操作点与奇异点区域距离后计算的优化结果,与之前未考虑其影响时的计算结果,同时绘制在图5-22中。图5-22实线表示Hopf奇异点构成的曲线,点画虚线表示未考虑操作点与奇异点区域距离约束的曲线,方框虚线表示考虑了操作点与奇异点区域距离约束的曲线。从图5-22中可以看到,当初始底物浓度大于1900mmol/L时,操作点与奇异点距离的约束条件起作用,这样计算得到的结果与之前的结果不一样,具体而言,稀释速率有所增大,停留时间变短,产物浓度下降,而当初始底物浓度小于1900mmol/L时,考虑约束条件之后的计算结果与之前的优化计算结果相同。这种考虑操作点与奇异点区域距离

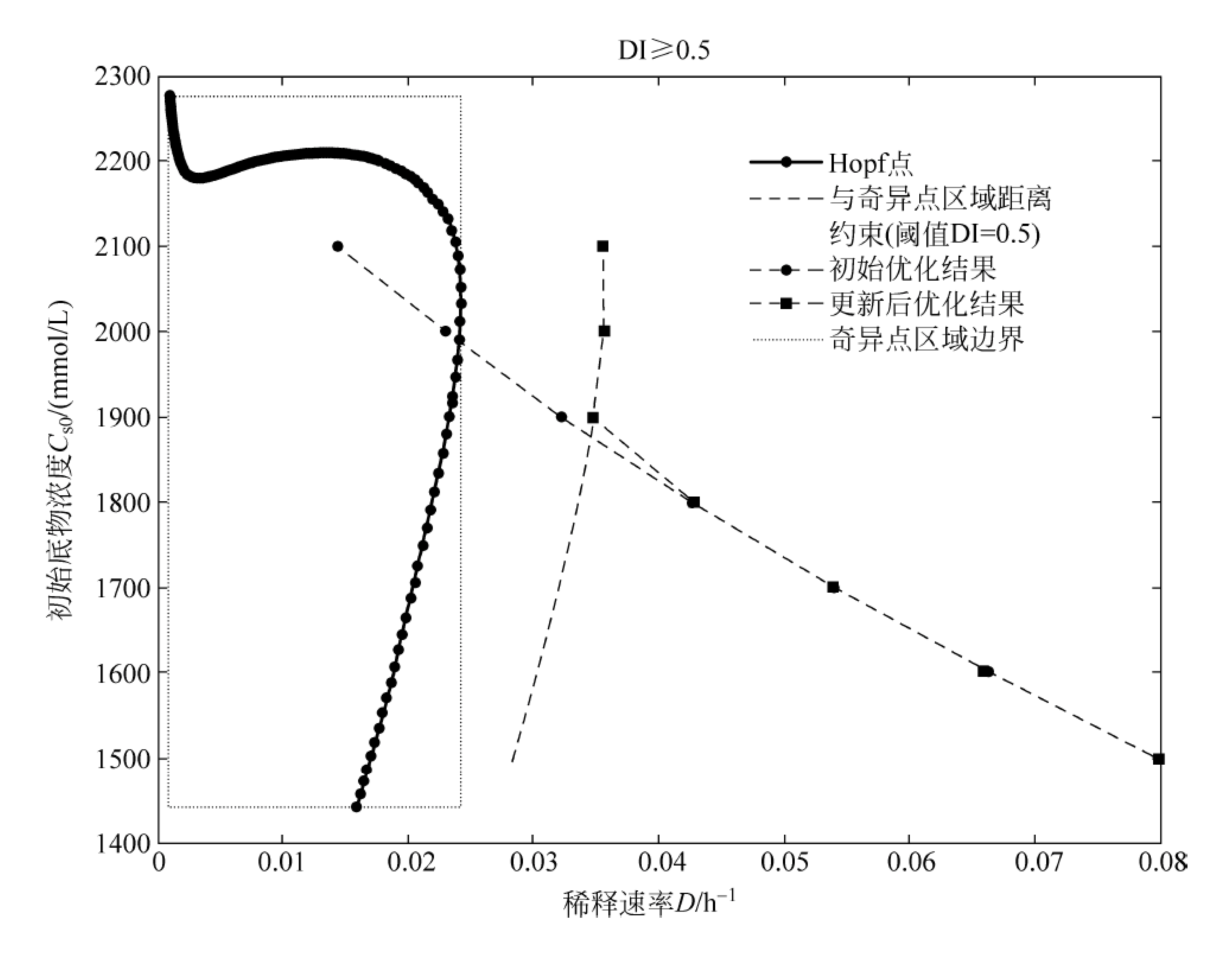


图 5-22　阈值为 0.5 时的优化结果

约束的优化方法，在考虑产物浓度最大的同时，也可以有效地避免潜在的由 Hopf 奇异点带来的不稳定因素。

5.5.9.2　阈值为 1.0

当阈值为 1.0 时，对应的优化问题的计算结果如表 5-15 所示。

表 5-15　阈值为 1.0 时的优化计算结果

C_{s0}/(mmol/L)	D/h^{-1}	最大 $C_{p,ext}$/(mmol/L)	阈值约束下的 D/h^{-1}	最优 D/h^{-1}	最大 $C_{p,ext}$/(mmol/L)
1500	0.080	731.814	0.0402	—	—
1600	0.066	758.057	0.0420	—	—
1700	0.054	783.414	0.0437	—	—
1800	0.043	808.101	**0.0452**	0.0452	803.8926
1900	0.032	832.338	**0.0465**	0.0465	798.5708
2000	0.023	856.353	**0.0474**	0.0474	790.9924
2100	0.014	880.360	**0.0471**	0.0471	784.5956

从表 5-15 中可以看到，当阈值增加后，受影响的操作值有所增加，由 DI 大于等于 0.5 时的三个操作条件受影响，增加到 DI 大于等于 1.0 时的四个操作条件受影响，这与表 5-13 分析的结果一致。将新约束条件下的优化问题的计算结果与最初的优化结果绘制在图 5-23 上。

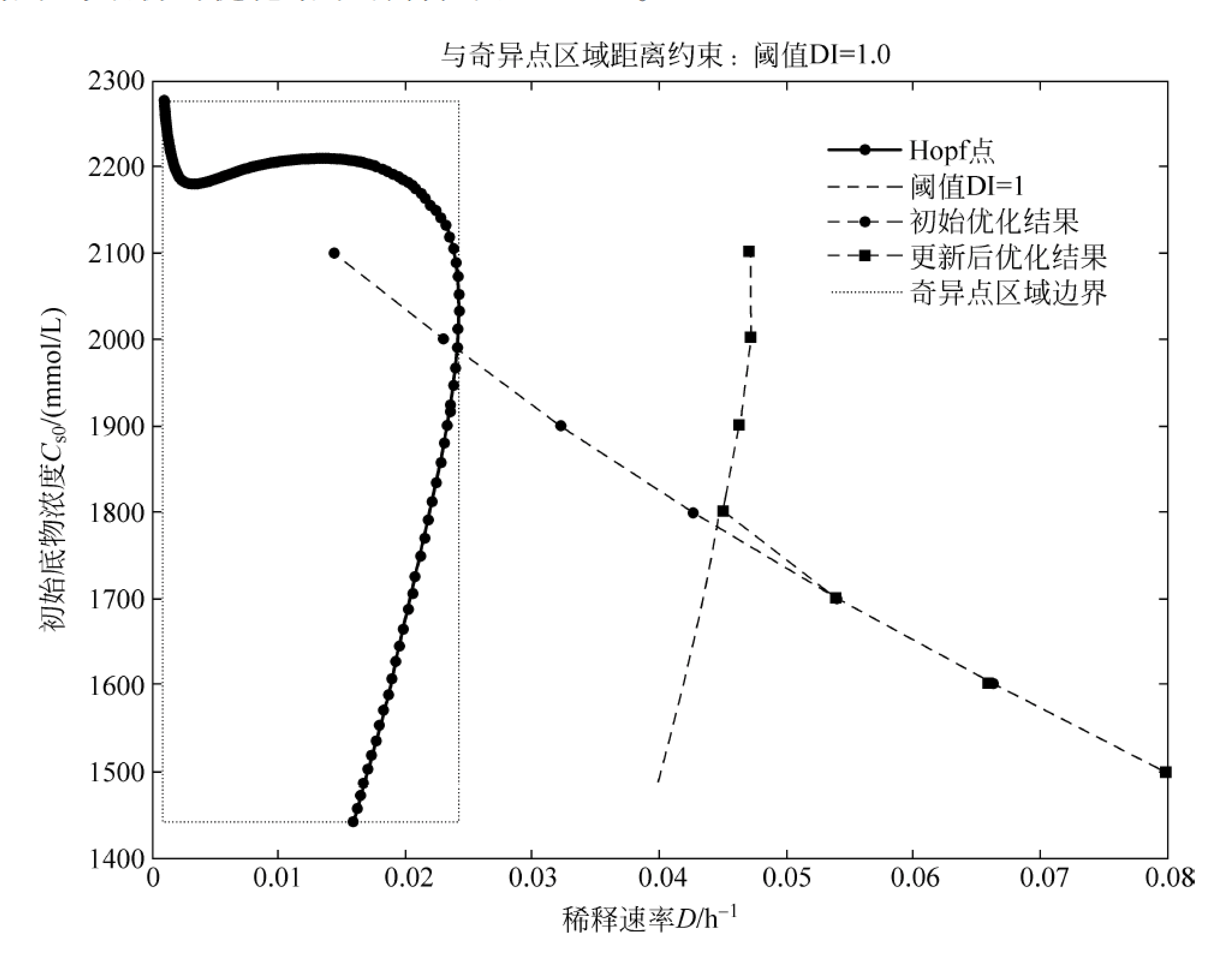


图 5-23　阈值为 1.0 时的优化结果

从图 5-23 中可以看到，随着约束条件阈值的增加，最终计算得到的操作点与奇异点区域的距离增加，进一步降低了操作点落入奇异点区域引入不稳定因素的概率。

阈值为 2.0 时与阈值为 1.0 的情况类似，这里不再单独介绍。

5.5.9.3　阈值为 3.0

进一步增强操作点与奇异点区域距离的约束条件，当阈值为 3.0 时，优化计算结果如表 5-16 所示。

从表 5-16 中可以看到，当阈值继续增大到 3.0 时，此时所有的原有操作值在考虑操作点到奇异点区域约束条件后都受到影响，这与表 5-13 分析的结果一致。将新约束条件下的优化问题的计算结果与最初的优化结果绘制在图 5-24 上。

表 5-16 阈值为 3.0 时的优化计算结果

C_{s0}/(mmol/L)	D/h^{-1}	最大 $C_{p,ext}$/(mmol/L)	阈值约束下的 D/h^{-1}	最优 D/h^{-1}	最大 $C_{p,ext}$/(mmol/L)
1500	0.080	731.814	**0.0868**	0.0868	719.800
1600	0.066	758.057	**0.0886**	0.0886	709.762
1700	0.054	783.414	**0.0902**	0.0902	694.481
1800	0.043	808.101	**0.0918**	0.0918	673.833
1900	0.032	832.338	**0.0931**	0.0931	646.022
2000	0.023	856.353	**0.0940**	0.0940	606.754
2100	0.014	880.360	**0.0937**	0.0937	542.661

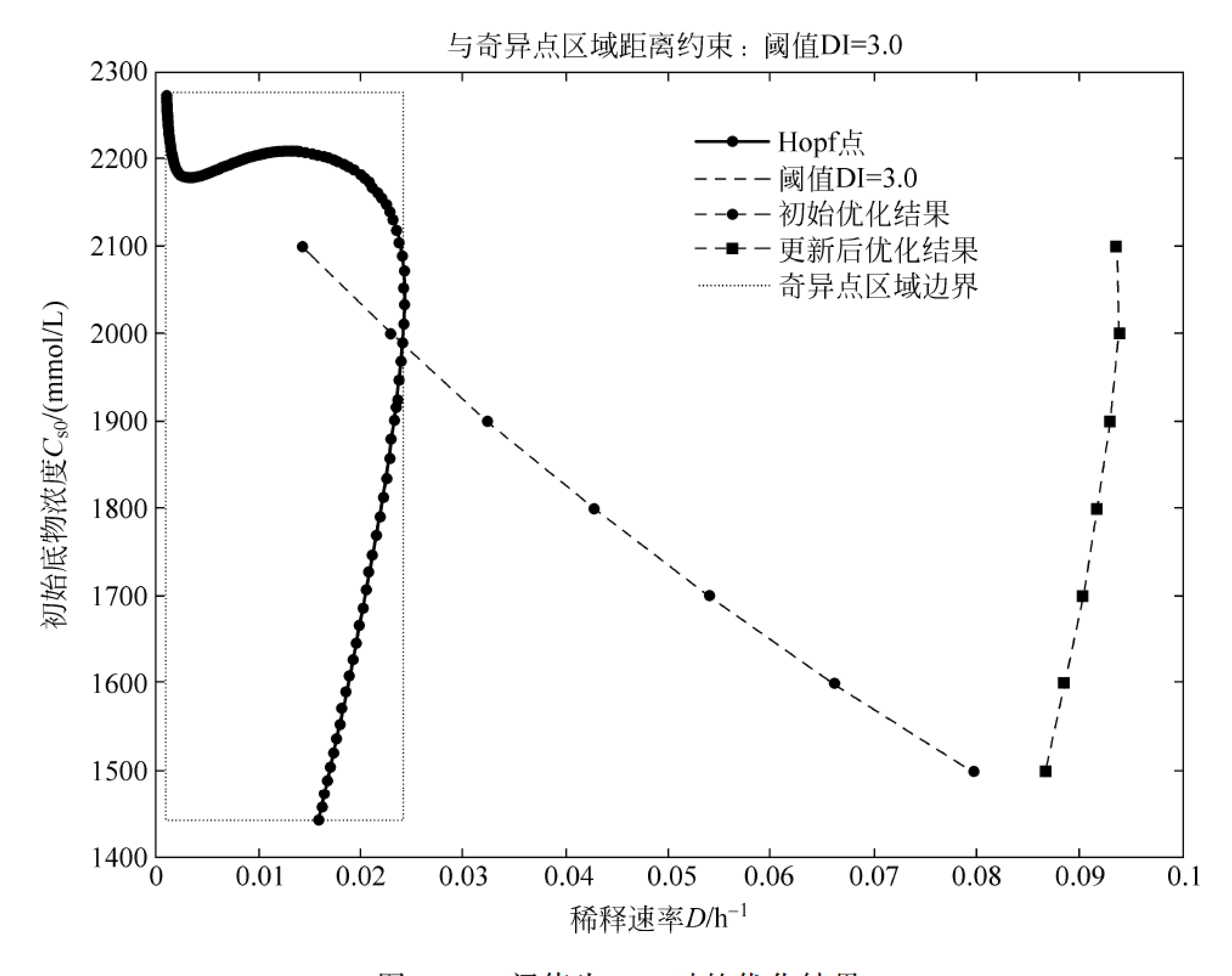


图 5-24 阈值为 3.0 时的优化结果

从图 5-24 中可以看到，随着约束条件阈值的增加，最终计算得到的优化的操作点与奇异点区域的距离增加，进一步降低了操作点落入奇异点区域引入不稳定因素的概率。

从上述的结果中可以看到，在考虑奇异点区域作为约束之后，计算的优化结果可以有效地避开可能引发振荡的奇异点区域。通过在设计阶段就考虑体系中可能存在的振荡现象，可以有效避免在这些区域内选择操作点，这对于提高体系的稳定性，提高产品的质量都具有重要意义。

5.5.10　考虑稳定性的优化计算结果

由于 1,3-丙二醇厌氧发酵过程是一个高度非线性的过程,多稳态现象是普遍存在的。特别地,当初始底物浓度 C_{s0} 为 2000mmol/L 时,就会出现多稳态现象,如图 5-25 所示,实线代表稳定,而虚线代表不稳定。通常来说,在过程设计中,稳定的操作点比较好。

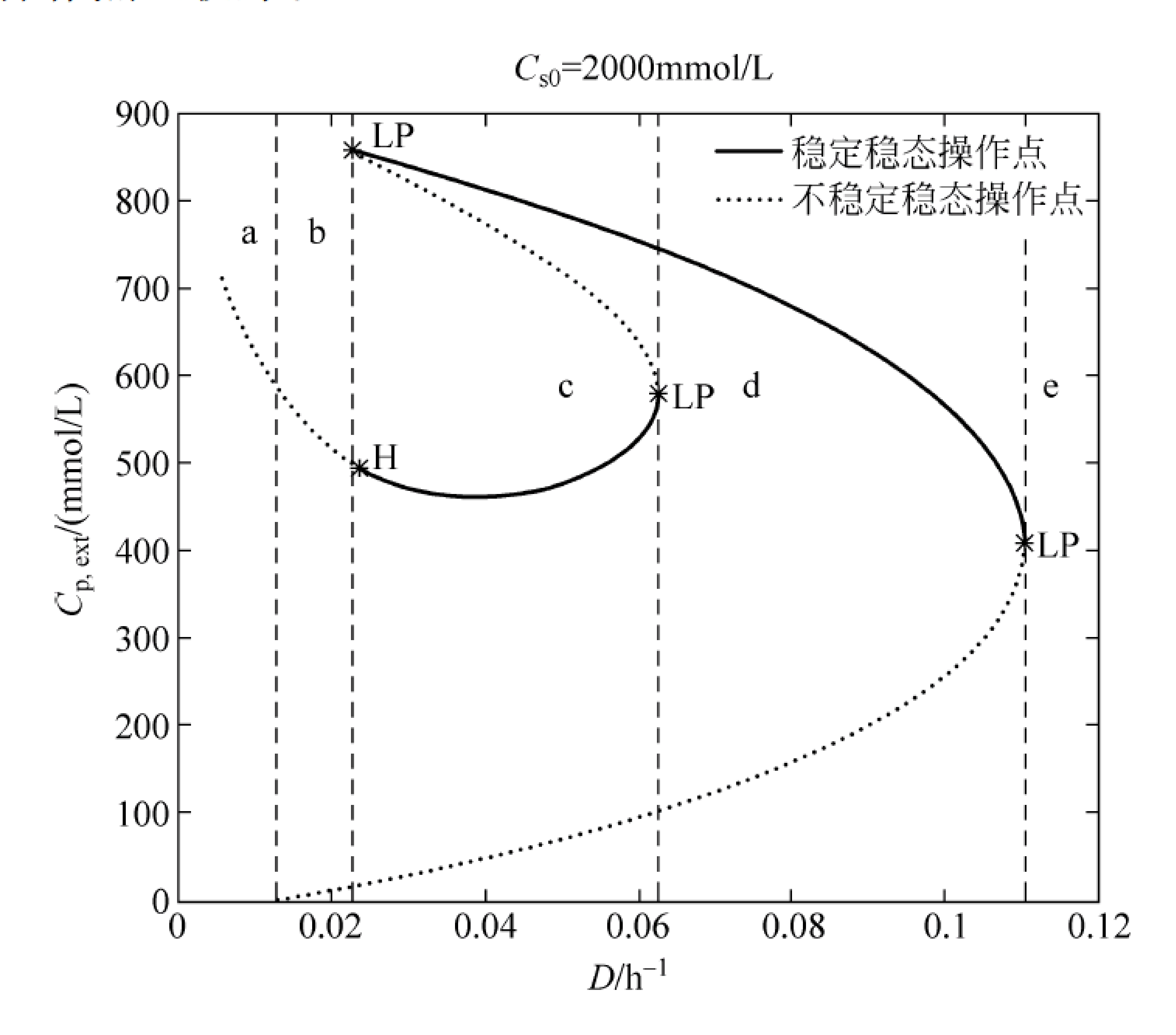


图 5-25　稀释速率作为分岔参数时的多稳态图

我们把图 5-25 分为 a、b、c、d、e 共 5 个区域,分别包括 1、2、4、2、0 个稳态解。我们把这种分析进一步扩展到其他的初始底物浓度,C_{s0} 从 400mmol/L 到 2000mmol/L 不等,不同底物浓度的分岔曲线见图 5-26。当 C_{s0} 低至 400mmol/L 时,整个解曲线是稳定的,但当 C_{s0} 沿着稳定/不稳定的上边界逐渐增大时,会出现一对极限点,两个极限点之间的中等稀释速率区间出现不稳定分支。只有当 C_{s0} 沿着稳定/不稳定的下边界减小到一定程度时,新形成的不稳定部分才会消失。另一个有趣的现象是,只有当 C_{s0} 超过一定水平后才会出现 Hopf 分岔点。所有由 Hopf 点造成的不稳定都位于 Hopf 点左侧的低稀释速率区域。

为了同时考虑 Hopf 奇异点和稳定性,我们提出了图 5-27 所示的优化框架。首先研究化工过程,得到其动态模型,构建优化问题。然后改变操作条件计算稳态解,检查结果是否满足设定的范围限制、与 Hopf 奇异点距离的限制,以及稳定性限制,从而避开我们不希望的振荡区域和不稳定区域。最终,可以得到最优的操作条件。

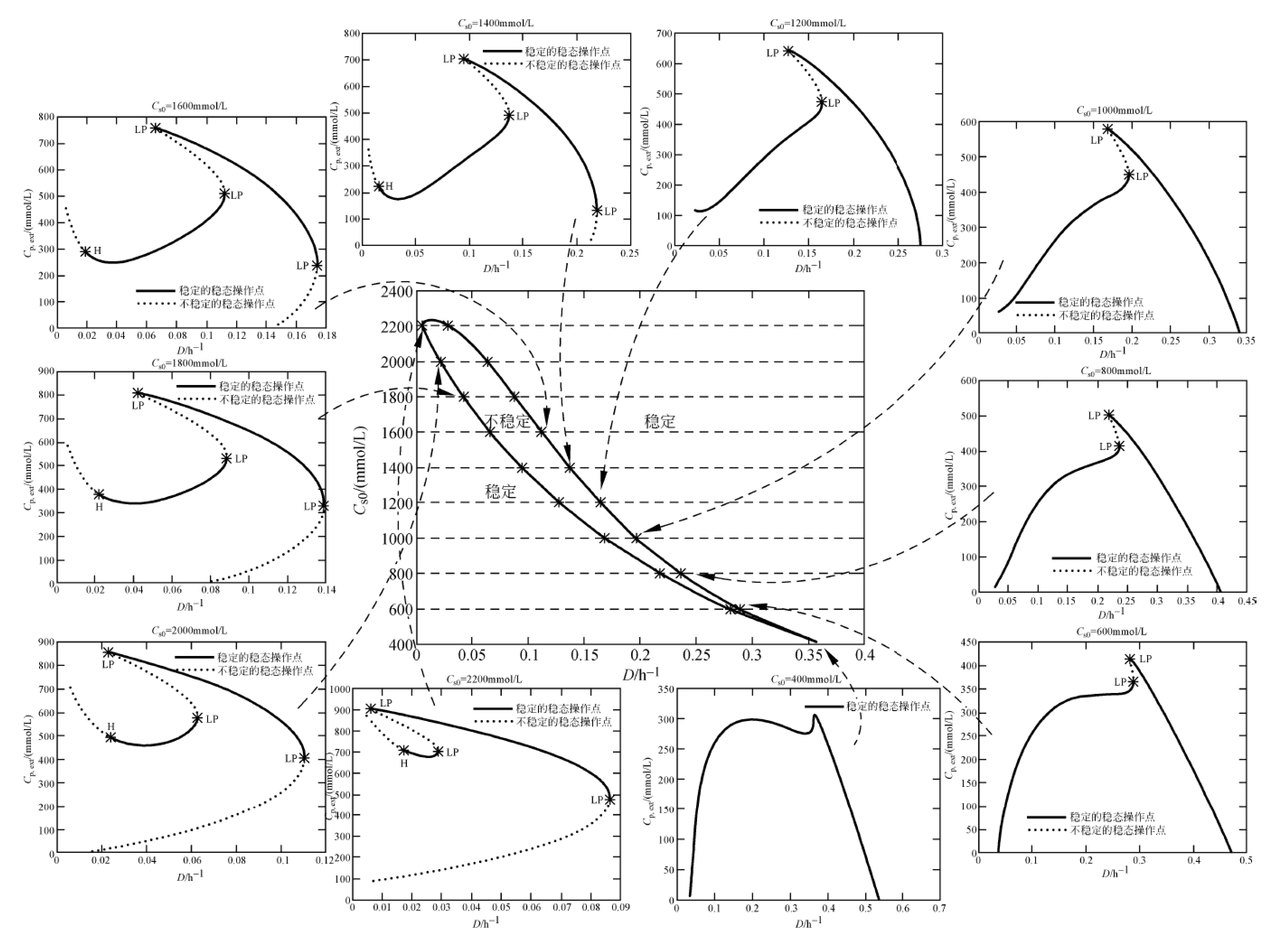


图 5-26　不同底物浓度时的分岔曲线

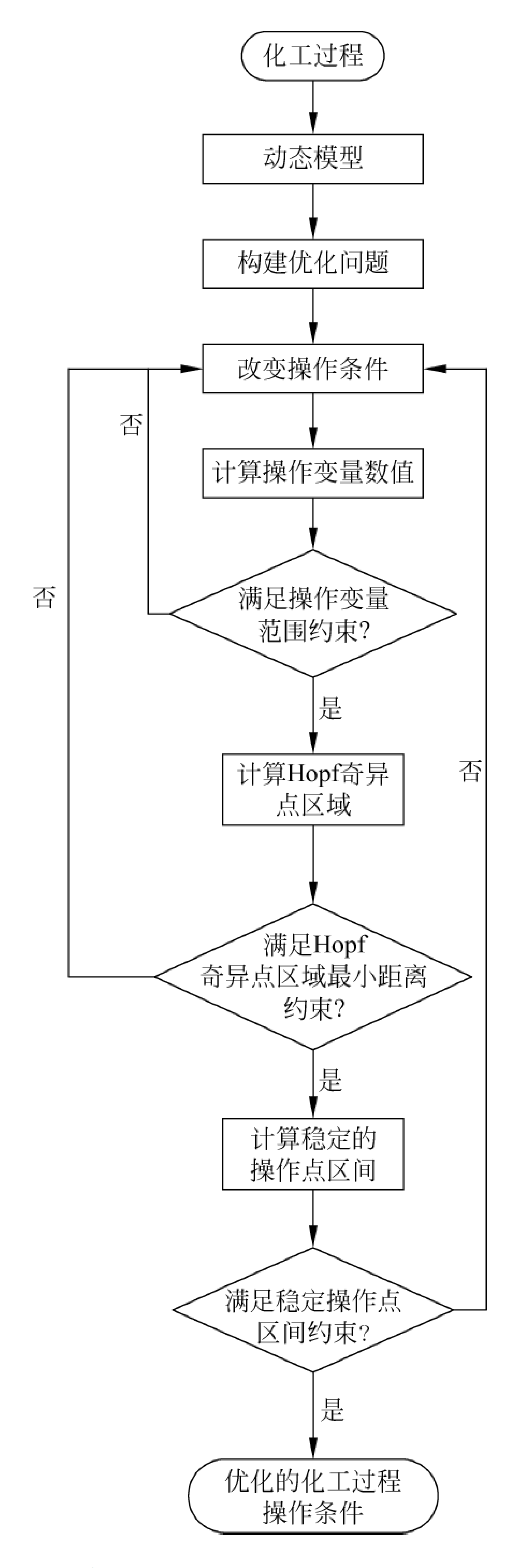


图 5-27　综合考虑 Hopf 奇异点和稳定性的优化框架

最终，我们可以得到同时考虑 Hopf 奇异点和稳定性的优化模型，在式(5-11)的基础上加入稳定性约束，即优化结果不能落在不稳定区域 $A_{unstable}$，具体形式如下：

$$
\left\{
\begin{aligned}
&\max C_{p,ext} \\
&\text{s.t.}\ (\mu - D)C_{b,ext} = 0 \\
&\quad D(C_{s0} - C_{s,ext}) - q_2 C_{b,ext} = 0 \\
&\quad q_3 C_{b,ext} - DC_{p,ext} = 0 \\
&\quad q_4 C_{b,ext} - DC_{a,ext} = 0 \\
&\quad q_5 C_{b,ext} - DC_{e,ext} = 0 \\
&\quad (54.664C_{s,ext}/(C_{s,ext} + 1.34) - q_2)/0.151 - DC_{s,in} = 0 \\
&\quad 11.701C_{s,in}/(0.53(1 + C_{h,in}/220.319) + C_{s,in}) \\
&\qquad - 36.35C_{h,in}/(C_{h,in}^2/8.85 + C_{h,in} + 0.14) - DC_{h,in} = 0 \\
&\quad 11.701C_{h,in}/(C_{h,in}^2/8.85 + C_{h,in} + 0.14) \\
&\qquad - 25.317(C_{p,in} - C_{p,ext}) - DC_{p,in} = 0 \\
&\quad D \geqslant 0.01 \\
&\quad D \leqslant 0.25 \\
&\quad C_{s0} \geqslant 400 \\
&\quad C_{s0} \leqslant 2000 \\
&\quad \mathrm{DI} \geqslant 0.5 \\
&\quad (D, C_{s0}) \notin A_{unstable}
\end{aligned}
\right.
\tag{5-12}
$$

优化结果为 $D=0.063\mathrm{h}^{-1}$ 和 $C_{s0}=2000\mathrm{mmol/L}$，最高产品浓度为 $C_{p,ext}=578.499\mathrm{mmol/L}$，其他变量列于表 5-17。

表 5-17　最优操作条件下的变量值

变　量	数　值	单　位
C_{s0}	2000.000	mmol/L
D	0.063	h^{-1}
$C_{p,ext}$	578.499	mmol/L
$C_{b,ext}$	2.769	mmol/L
$C_{s,ext}$	11.881	mmol/L
$C_{a,ext}$	79.571	mmol/L
$C_{e,ext}$	262.973	mmol/L
$C_{s,in}$	438.399	mmol/L
$C_{h,in}$	0.067	mmol/L
$C_{p,in}$	577.219	mmol/L

考虑稳定性约束的优化结果如图 5-28 所示，实线代表系统中所有发现的 Hopf 点，圆圈代表没有加入 Hopf 奇异点区域约束和稳定性约束的优化结果，方框代表加入 Hopf 奇异点区域约束而没有加入稳定性约束的优化结果(DI≥0.5)，三角形代表同时加入 Hopf 奇异点区域约束和稳定性约束的优化结果。

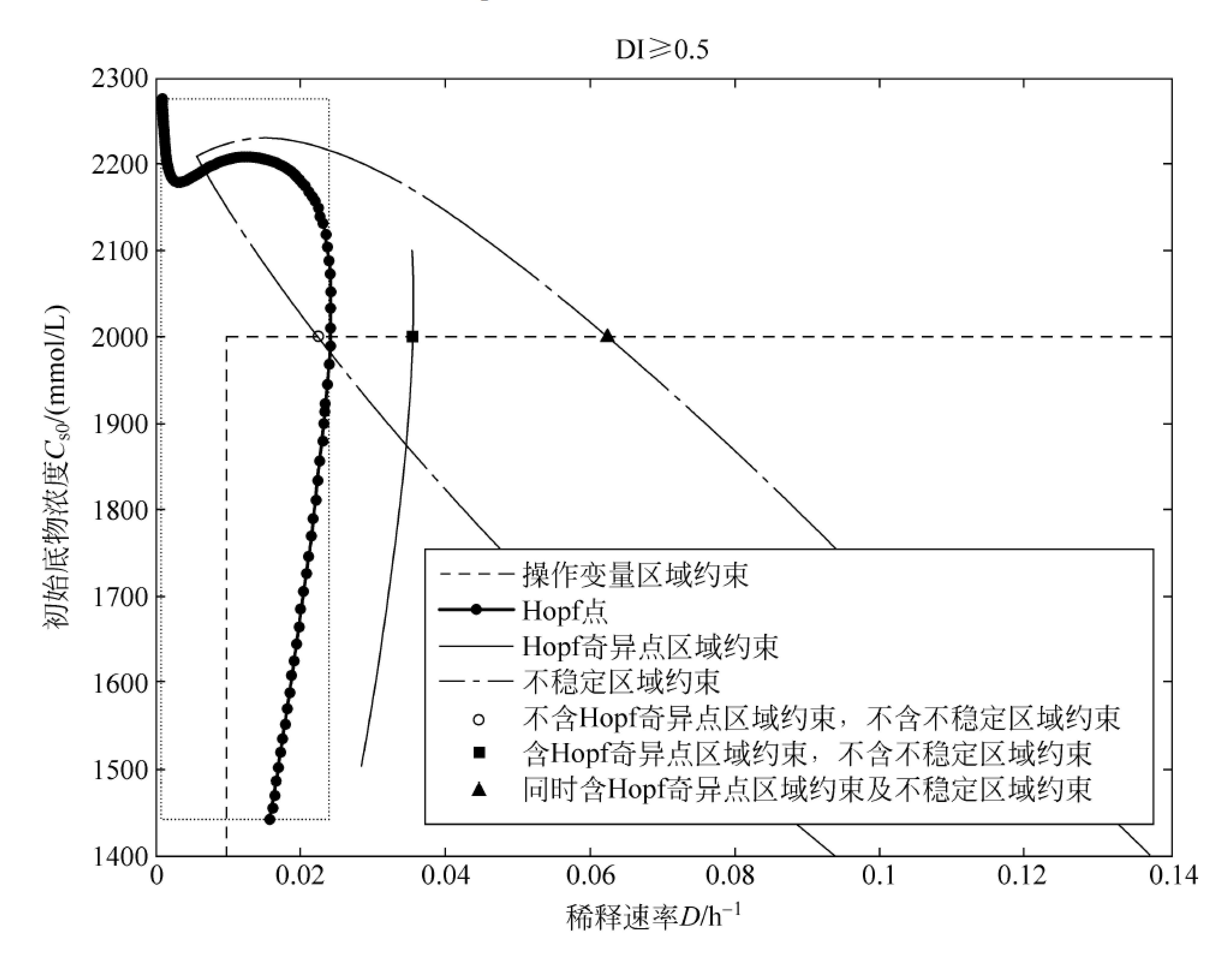


图 5-28　考虑稳定性后的优化结果

5.5.11　结果讨论

从考虑奇异点区域的优化结果可以看到，在不同的阈值下，约束条件起的作用不同，对于未考虑奇异点区域约束计算出的操作点，靠近奇异点区域的操作点无法满足新添加的约束。加入约束后计算得到更加保守的结果，可以从理论上降低潜在的可能引发持续振荡概率，但是最优的产物浓度稍有降低。当阈值从 0.5 逐渐增加到 3.0 的过程中，稳定性越来越好，而付出的产品最高浓度损失的代价也逐渐增加。对于产品质量要求高的生产体系，需要使用较大的阈值，来提高系统内在的稳定性，确保产品的质量稳定。而进一步加入稳定性约束后，最优操作条件的稀释速率进一步提高，对应的产物浓度进一步降低，但可以保证操作在稳定的区域内进行。

5.6 设计思路

从这章的内容可以看到，针对存在强烈的非线性特征的连续发酵过程，为了提高系统的稳定性，需要在设计阶段就考虑如何尽可能避免潜在的不稳定现象，比如，通过设计选择稳定的操作点，还需要考虑奇异点区域作为约束，避免可能产生的振荡现象。为此，我们提出了如图 5-29 所示的化工过程设计思路。

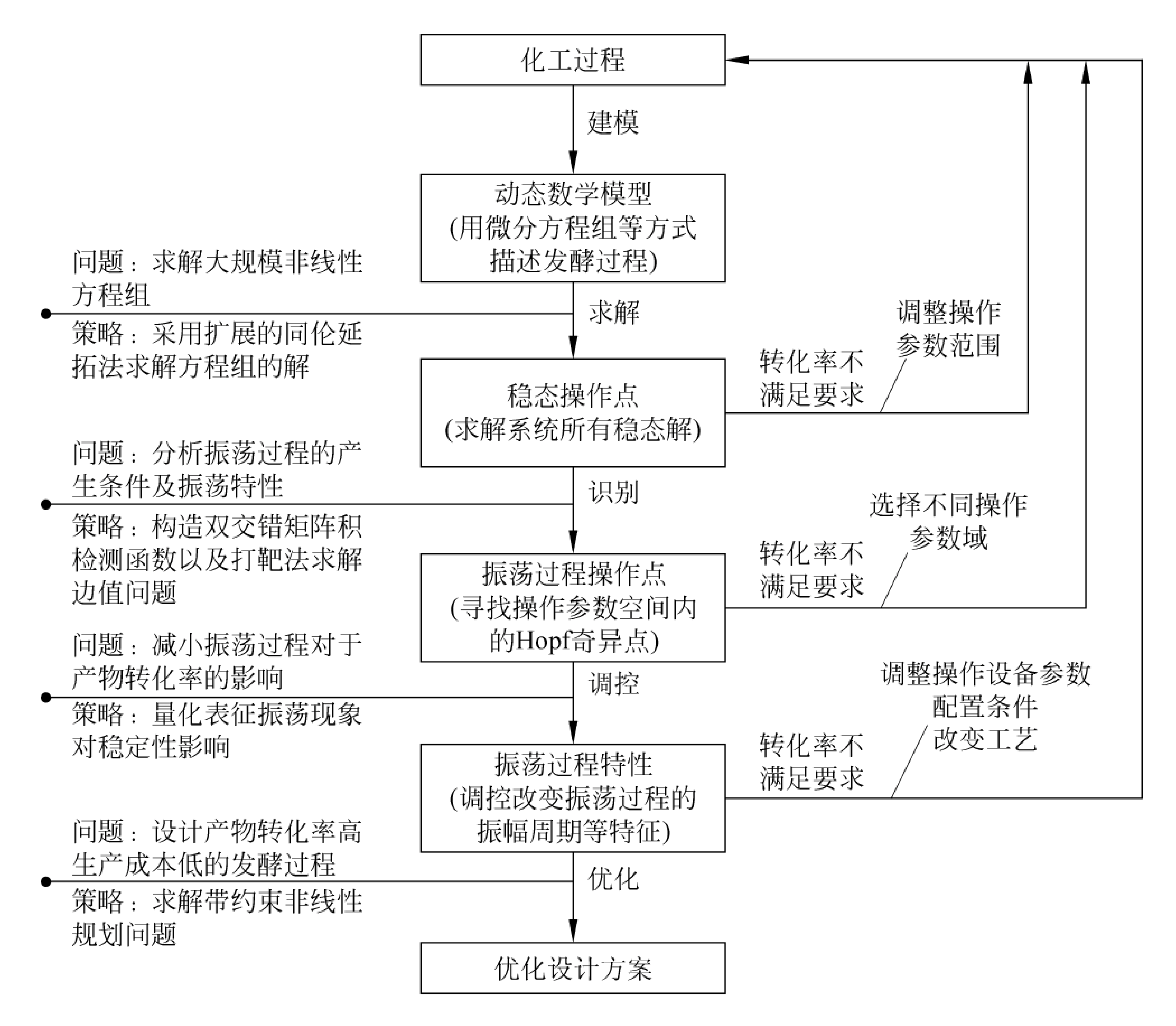


图 5-29　存在振荡现象的化工过程设计思路

5.7 本章小结

由于化工过程中存在复杂的非线性动态特性，系统可能会产生持续的振荡现象。本章首先介绍了在化工过程动态系统中，识别 Hopf 奇异点的方法，然后针对运动发酵单胞菌，研究了在不同操作条件下，系统中 Hopf 奇异点的分布情

况，最后针对肺炎克雷伯菌发酵生产1,3丙二醇过程，引入了量化描述操作点距离奇异点区域的表征方法，构造考虑奇异点分布区域作为约束条件的优化问题，通过计算寻找具有较好稳定性的操作点。

参考文献

[1] 李中兵，魏转，杨晓军，等. 连续发酵研究及其应用进展[J]. 食品科学，2007，28(11)：624-627.

[2] 贾淑丽，侯红萍. 固定化连续发酵研究及应用进展[J]. 酿酒科技，2012，2：87-90.

[3] Sridhar L N. Elimination of Oscillations in Fermentation Processes[J]. AIChE Journal，2011，57(9)：2397-2405.

[4] Li X，Qu R，Feng E. Hopf bifurcation of a five-dimensional delay differential system [J]. International Journal of Computer Mathematics，2011，88(1)：79-96.

[5] Guckenheimer J，Scheper C. A Geometric Model for Mixed-Mode Oscillations in a Chemical System[J]. Siam Journal on Applied Dynamical Systems，2011，10(1)：92-128.

[6] Lian H，Feng E，Li X，Ye J，Xiu Z. Oscillatory behavior in microbial continuous culture with discrete time delay[J]. Nonlinear Analysis-Real World Applications，2009，10(5)：2749-2757.

[7] Li X，Qu R，Feng E. Stability and hopf bifurcation of a delay differential system in microbial continuous culture[J]. International Journal of Biomathematics，2009，2(3)：321-338.

[8] Diehl F C，Trierweiler J O. Control Strategy for a Zymomonas mobilis Bioreactor Used in Ethanol Production[M]//Rita Maria de Brito Alves C. A. O. d. N.，Evaristo Chalbaud B. Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier 2009：1605-1610.

[9] Ma Y F，Xiu Z L，Sun L H，Feng E M. Hopf bifurcation and chaos analysis of a microbial continuous culture model with time delay[J]. International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation，2006，7(3)：305-308.

[10] 申渝，葛旭萌，李宁，等. 高浓度乙醇连续发酵振荡过程中代谢通量分析及诱发机理[J]. 化工学报，2009，60(6)：1519-1528.

[11] 王洪礼，高卫楼，袁其朋，等. CSTR中生化反应振荡行为研究[J]. 化学反应工程与工艺，1997，13(3)：270-275.

[12] 韩香，顾军，张力，等. 酒精酵母在连续发酵中的振荡行为研究[J]. 微生物学杂志，2003，23(3)：29-31.

[13] 申渝，葛旭萌，白凤武. 初始条件对高浓度乙醇连续发酵过程的影响及振荡行为提高发酵效率的机理分析[J]. 生物工程学报，2010，24(5)：604-609.

[14] 申渝，白凤武. 酵母细胞连续发酵过程振荡现象的研究进展[J]. 化工学报，2010，61(3)：537-543.

[15] 杨蕾，陈丽杰，白凤武. 高浓度酒精连续发酵过程中振荡行为的模拟及填料弱化振荡的机理[J]. 化工学报，2007，58(3)：715-721.
[16] 陈令伟，葛旭萌，赵心清，等. 木块填料对高浓度乙醇连续发酵过程中振荡行为的弱化机制[J]. 化工学报，2007，58(10)：2624-2628.
[17] 王洪礼，高卫楼. 乙醇连续发酵振荡行为研究与 PB 范式分析[J]. 非线性动力学学报，1997，4(2)：141-147.
[18] Daugulis A J，McLellan P J，Li J. Experimental investigation and modeling of oscillatory behavior in the continuous culture of Zymomonas mobilis[J]. Biotechnology and Bioengineering，1997，56(1)：99-105.
[19] Sun L-H，Song Z-Y，Sun Y-Q，Xiu Z-L. Dynamic behavior of glycerol-glucose co-fermentation for 1，3-propanediol production by Klebsiella pneumoniae DSM 2026 under micro-aerobic conditions[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology，2010，26(8)：1401-1407.
[20] Ahrens K，Menzel K，Zeng A P，Deckwer W D. Kinetic，dynamic，and pathway studies of glycerol metabolism by Klebsiella pneumoniae in anaerobic continuous culture：Ⅲ. Enzymes and fluxes of glycerol dissimilation and 1，3-propanediol formation [J]. Biotechnology and Bioengineering，1998，59(5)：544-552.
[21] Zeng A-P，Menzel K，Deckwer W-D. Kinetic，dynamic，and pathway studies of glycerol metabolism by Klebsiella pneumoniae in anaerobic continuous culture：Ⅱ. Analysis of metabolic rates and pathways under oscillation and steady-state conditions [J]. Biotechnology and Bioengineering，1996，52(5)：561-571.
[22] Menzel K，Zeng A-P，Biebl H，Deckwer W-D. Kinetic，dynamic，and pathway studies of glycerol metabolism by Klebsiella pneumoniae in anaerobic continuous culture：Ⅰ. The phenomena and characterization of oscillation and hysteresis[J]. Biotechnology and Bioengineering，1996，52(5)：549-560.
[23] 李晓芳，冯恩民，连涵生. 连续时滞对微生物连续培养过程振荡行为影响[J]. 大连理工大学学报，2011，51(2)：309-312.
[24] 马永峰，孙丽华，修志龙. 微生物连续培养过程中振荡的理论分析[J]. 工程数学学报，2003，20(1)：1-6.
[25] Rasch M，Barker G C，Sachau K，Jakobsen M，Arneborg N. Characterisation and modelling of oscillatory behaviour related to reuterin production by Lactobacillus reuteri[J]. International Journal of Food Microbiology，2002，73(2/3)：383-394.
[26] 周玉平，周洁. 微生物连续发酵模型及其应用综述[J]. 微生物学通报，2010，37(2)：269-273.
[27] Wang H Z，Zhang N，Qiu T，Zhao J S，He X R，Chen B Z. Analysis of Hopf Points for a Zymomonas mobilis Continuous Fermentation Process Producing Ethanol [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2012，52(4)：1645-1655.
[28] Kuznetsov Y A. Elements of applied bifurcation theory[M]. Springer，1998.
[29] Doedel E J. AUTO：A program for the automatic bifurcation analysis of autonomous systems[J]. Congr Numer，1981，30：265-284.
[30] Doedel E. AUTO：Software for Continuation and Bifurcation Problems in Ordinary

Differential Equations; Including the AUTO 86 User Manual[M]. 1986.

[31] Doedel E J, Champneys A R, Fairgrieve T F, et al. AUTO 97: Continuation and Bifurcation Software for Ordinary Differential Equations, User's Manual. Center for research on parallel computing, California Institute of Technology, Pasadena, 1997.

[32] Kuznetsov Y, Levitin V. CONTENT: dynamical system software. CAIN Europe: The Netherlands, 1997.

[33] Dhooge A, Govaerts W, Kuznetsov Y A. MATCONT: a MATLAB package for numerical bifurcation analysis of ODEs [J]. ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS), 2003, 29(2): 141-164.

[34] Dhooge A, Govaerts W, Kuznetsov Y A. MATCONT: a Matlab package for numerical bifurcation analysis of ODEs[J]. ACM SIGSAM Bulletin, 2004, 38(1): 21-22.

[35] Back A, Guckenheimer J, Myers M, Wicklin F, Worfolk P. DsTool: Computer assisted exploration of dynamical systems[J]. Notices Amer Math Soc, 1992, 39(4): 303-309.

[36] Clewley R H, Sherwood W E, LaMar M D, et al. PyDSTool, a software environment for dynamical systems modeling. URL http://pydstool. sourceforge. net, 2007.

[37] Ermentrout B. Simulating, analyzing, and animating dynamical systems: a guide to XPPAUT for researchers and students[M]. Siam, 2002.

[38] Wang H Z, Chen B Z, He X R, Zhao J S, Qiu T. Numerical Analysis Tool for Obtaining Steady-State Solutions and Analyzing Their Stability Characteristics for Nonlinear Dynamic Systems[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2010, 43(4): 394-400.

[39] 张强，冀伟，王一东. 五碳糖和六碳糖共发酵生产酒精菌株选育的研究进展[J]. 化工进展，2013，32(1)：151-155.

[40] 何珺珺，周如金，邱松山，等. 燃料酒精的发展现状和研究进展[J]. 酿酒科技，2011，202(4)：90-94.

[41] McLellan P J, Daugulis A J, Li J H. The incidence of oscillatory behavior in the continuous fermentation of Zymomonas mobilis[J]. Biotechnology Progress, 1999, 15(4): 667-680.

[42] Wittmann C, Hans M, van Winden W A, Ras C, Heijnen J J. Dynamics of intracellular metabolites of glycolysis and TCA cycle during cell-cycle-related oscillation in Saccharomyces cerevisiae[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, 89(7): 839-847.

[43] 王杭州，陈丙珍，何小荣，等. 化学反应系统的多稳态分析[J]. 化工学报，2009，60(1)：127-133.

[44] Wang H Z, Yuan Z H, Chen B Z, He X R, Zhao J S, Qiu T. Analysis of the stability and controllability of chemical processes [J]. Computers & Chemical Engineering, 2011, 35(6): 1101-1109.

[45] Paz Astudillo I C, Cardona Alzate C A. Importance of stability study of continuous systems for ethanol production[J]. Journal of Biotechnology, 2011, 151(1): 43-55.

[46] Abashar M E E, Elnashaie S S E H. Multistablity, bistability and bubbles phenomena in a periodically forced ethanol fermentor[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(23): 6146-6158.

[47] Garhyan P, Elnashaie S S E H. Experimental Investigation and Confirmation of Static/Dynamic Bifurcation Behavior in a Continuous Ethanol Fermentor. Practical Relevance of Bifurcation and the Contribution of Harmon Ray[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2004, 44(8): 2525-2531.
[48] Garhyan P, Elnashaie S. Static/dynamic bifurcation and chaotic behavior of an ethanol fermentor[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2004, 43(5): 1260-1273.
[49] Abashar M. Some complex dynamic features of a bioethanol fermentor excited by sinusoidal perturbations[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(1): 386-398.
[50] Jarzebski A B. Modeling of oscillatory behavior in continuous ethanol fermentation [J]. Biotechnology Letters, 1992, 14(2): 137-142.
[51] Ghommidh C, Vaija J, Bolarinwa S, Navarro J M. Oscillatory behaviour of Zymomonas in continuous cultures: A simple stochastic model[J]. Biotechnology Letters, 1989, 11(9): 659-664.
[52] Daugulis A J, McLellan P J, Li J H. Experimental investigation and modeling of oscillatory behavior in the continuous culture of Zymomonas mobilis[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1997, 56(1): 99-105.
[53] Jöbses I, Egberts G, Luyben K, Roels J. Fermentation kinetics of Zymomonas mobilis at high ethanol concentrations: oscillations in continuous cultures[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1986, 28(6): 868-877.
[54] Mahecha-Botero A, Garhyan P, Elnashaie S. Non-linear characteristics of a membrane fermentor for ethanol production and their implications[J]. Nonlinear Analysis: Real World Applications, 2006, 7(3): 432-457.
[55] Abashar M, Elnashaie S. Dynamic and chaotic behavior of periodically forced fermentors for bioethanol production[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(16): 4894-4905.
[56] Wong C-L, Huang C-C, Chen W-M, Chang J-S. Converting crude glycerol to 1, 3-propandiol using resting and immobilized Klebsiella sp. HE-2 cells[J]. Biochemical Engineering Journal, 2011, 58-59(0): 177-183.
[57] Menzel K, Zeng A P, Deckwer W D. High concentration and productivity of 1, 3-propanediol from continuous fermentation of glycerol by Klebsiella pneumoniae[J]. Enzyme and Microbial Technology, 1997, 20(2): 82-86.
[58] Biebl H, Menzel K, Zeng A P, Deckwer W D. Microbial production of 1, 3-propanediol [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1999, 52(3): 289-297.
[59] Sun Y Q, Qi W T, Teng H, Xiu Z L, Zeng A P. Mathematical modeling of glycerol fermentation by Klebsiella pneumoniae: Concerning enzyme-catalytic reductive pathway and transport of glycerol and 1, 3-propanediol across cell membrane[J]. Biochemical Engineering Journal, 2008, 38(1): 22-32.
[60] 吴如春，许赞珍，刘德华. 1，3-丙二醇发酵液后提取技术研究进展[J]. 生物工程学报，2011，27(3)：493-501.
[61] 胡秋龙，郑宗明，刘灿明，等. 生物柴油副产物甘油发酵生产 1，3-丙二醇的研究[J]. 中国油脂，2010，35(10)：52-56.

[62] 刘宏娟,杜伟,刘德华. 生物柴油及1,3-丙二醇联产工艺产业化进展[J]. 化学进展,2007,19(7/8):1185-1189.

[63] Mu Y, Teng H, Zhang D-J, Wang W, Xiu Z-L. Microbial production of 1, 3-propanediol by Klebsiella pneumoniae using crude glycerol from biodiesel preparations [J]. Biotechnology Letters,2006,28(21):1755-1759.

[64] Shiyun W,Enmin F. Stability of nonlinear microbial bioconversion system concerning glycerol's active transport and 1,3-PD's passive transport[J]. Nonlinear Analysis: Real World Applications,2010,11(5):3501-3511.

[65] Xiu Z L, Zeng A P. Present state and perspective of downstream processing of biologically produced 1,3-propanediol and 2,3-butanediol[J]. Applied Microbiology and Biotechnology,2008,78(6):917-926.

[66] Sun J,van den Heuvel J,Soucaille P,Qu Y,Zeng A-P. Comparative Genomic Analysis of dha Regulon and Related Genes for Anaerobic Glycerol Metabolism in Bacteria[J]. Biotechnology Progress,2003,19(2):263-272.

[67] Zeng A-P,Biebl H. Bulk Chemicals from Biotechnology: The Case of 1,3-Propanediol Production and the New Trends, Tools and Applications of Biochemical Engineering Science[M]//Schügerl K,Zeng A P,Aunins J,et al. Springer 2002: 239-259.

[68] Xiu Z-L, Song B-H, Wang Z-T, Sun L-H, Feng E-M, Zeng A-P. Optimization of dissimilation of glycerol to 1,3-propanediol by Klebsiella pneumoniae in one- and two-stage anaerobic cultures[J]. Biochemical Engineering Journal,2004,19(3):189-197.

[69] 王诗云,杨淑辉,叶剑雄,等. 微生物连续发酵模型及正解的存在性与稳定性分析[J]. 生物数学学报,2010,25(1):113-121.

[70] 尹蕾,刘重阳,冯恩民. 改进粒子群算法优化微生物连续发酵过程[J]. 计算机工程与应用,2011,47(31):227-229.

[71] Li X,Guo J, Feng E, Xiu Z. Discrete optimal control model and bound error for microbial continuous fermentation[J]. Nonlinear Analysis: Real World Applications, 2010,11(1):131-138.

[72] 沈邦玉,刘重阳,叶剑雄,等. 微生物连续发酵系统参数辨识与优化算法[J]. 大连理工大学学报,2012,52(1):150-156.

[73] 于永胜. 差异演化算法辨识微生物连续发酵动力学参数[J]. 计算机工程与应用,2010,46(28):236-239.

[74] 张誉铎,张玉娟,冯恩民. 微生物连续发酵酶催化动力系统的鲁棒性与并行计算[J]. 生物数学学报,2011,26(3):524-532.

[75] 刘重阳,尹蕾,冯恩民,等. 微生物连续发酵建模及胞内动力学参数辨识[J]. 大连理工大学学报,2011,51(3):458-463.

第 6 章

本质安全化的
化工过程设计方法框架

6.1 引言

化工过程具有复杂的非线性特征，表现在同一操作条件下可能存在多个稳态操作点，而这些稳态操作点可能具有不同的稳定性，同时化工过程中存在奇异点，在这些奇异点附近的操作点可能会引发持续振荡现象。为了提高化工过程的稳定性，需要在设计阶段选择稳定的稳态操作点，并且需要考虑这些操作点与奇异点区域的距离，进一步减小可能造成持续振荡的不稳定因素。

6.2 设计框架

这里的设计框架，在考虑经济效益的同时，综合考虑了系统的稳定性。为了提高系统的稳定性，一方面需要在设计阶段选择稳定的稳态操作点，提高抗扰动能力，在存在多组满足要求的稳定的稳态解时，通过从能够承受的最大扰动范围和扰动后回复稳态速率两方面，量化表征稳定稳态解的稳定性，进而选择更优的操作点。由于化工过程的复杂性，在一些体系中存在复杂的持续振荡现象，而这些振荡现象是在特殊的操作点，即 Hopf 奇异点引发的，因此，在设计过程中还需要考虑系统中是否存在 Hopf 奇异点，以及选择的操作点距离奇异点区域的大小，通过量化表征操作点与奇异点区域的距离，在设计中加入奇异点区域范围的限制，从而设计出满足远离奇异点区域范围要求的优化方案，进一步提高系统的稳定性，该设计过程如图 6-1 所示。

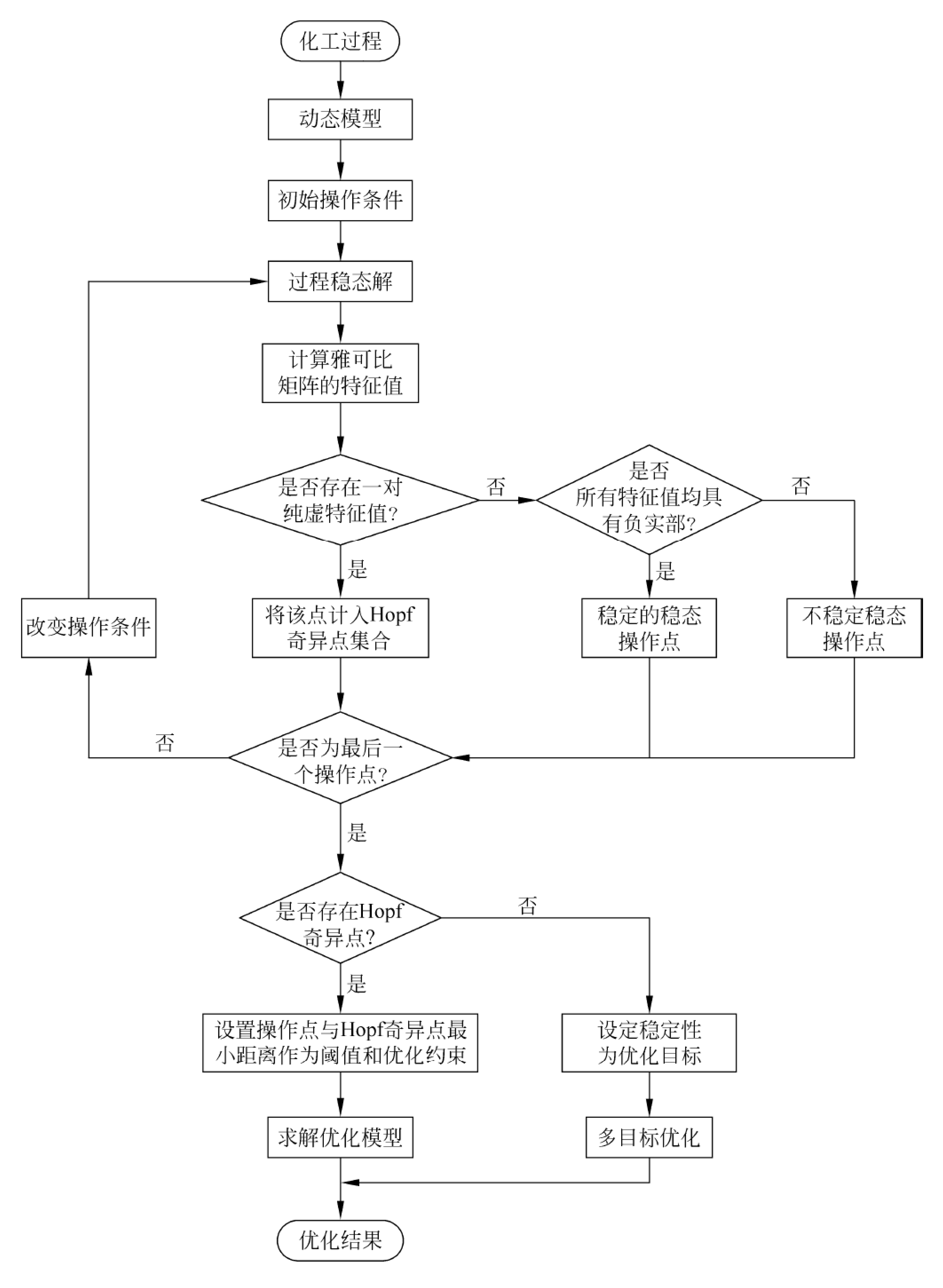


图 6-1　化工过程设计框架

6.3 稳定性量化表征在优化设计中的应用

针对之前提到的甲基丙烯酸甲酯（MMA）聚合过程，这里使用量化表征稳定性的方法进行优化设计。根据之前对稳定稳态点稳定性两方面的描述，为了优化设计，需要综合考虑两方面的因素，最终用统一的标准衡量稳定稳态点的稳定性。这里采用如下设计方案。

用 RI 表示能够承受的最大的扰动范围，构造 RI 的表达式如下：

$$RI = \frac{\max(\Delta x^{+}) + \max(\Delta x^{-})}{x^{*}}$$

用 SI 表示稳定稳态点在扰动后回复到原来操作点速率的大小，构造 SI 表达式如下：

$$SI = \left| \frac{\prod_{i=1}^{n} \lambda_i}{\sum_{i=1}^{n} \prod_{j=1, j\neq i}^{n} \lambda_i} \right|$$

将 RI、SI 归一化，记为 $RI_{normalized}$、$SI_{normalized}$，定义稳定性指标为 QI，构造 QI 的表达式如下：

$$QI = \min(RI_{normalized}, SI_{normalized})$$

6.3.1 设计步骤

在确定了化工过程动态系统中稳定稳态点的稳定性的表征方法之后，我们就能进行优化设计，具体的设计步骤如下。

(1) 求解动态系统的所有稳态解；

(2) 判断系统稳态解的稳定性，划分出稳定稳态解区域和非稳定稳态解区域；

(3) 对于稳定的稳态解区域内的操作点，计算扰动范围承受能力指数 RI，RI 越大，能够承受的扰动范围越大；

(4) 对于稳定的稳态解区域内的操作点，计算扰动后收敛速率指数 SI，SI 越大，遇到扰动后收敛速率越大；

(5) 将 RI、SI 归一化,计算稳定稳态解对应的稳定性指数 QI;
(6) 用 QI 建立多目标优化方程,求解计算得到优化方案。

6.3.2 计算案例

6.3.2.1 研究体系

这里以第 4 章使用的甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合过程为例进行计算分析。

6.3.2.2 稳态解

在 MMA 聚合过程中,单体浓度随进料流量变化的稳态解分布如图 6-2 所示,该过程中单体浓度随进料流量变化的稳态解分布中存在多稳态,其中实线部分为稳定的稳态操作点,虚线的区域为非稳定稳态操作点。稳定的稳态点有三个区域,分别计算这些稳定稳态点的稳定性指标。

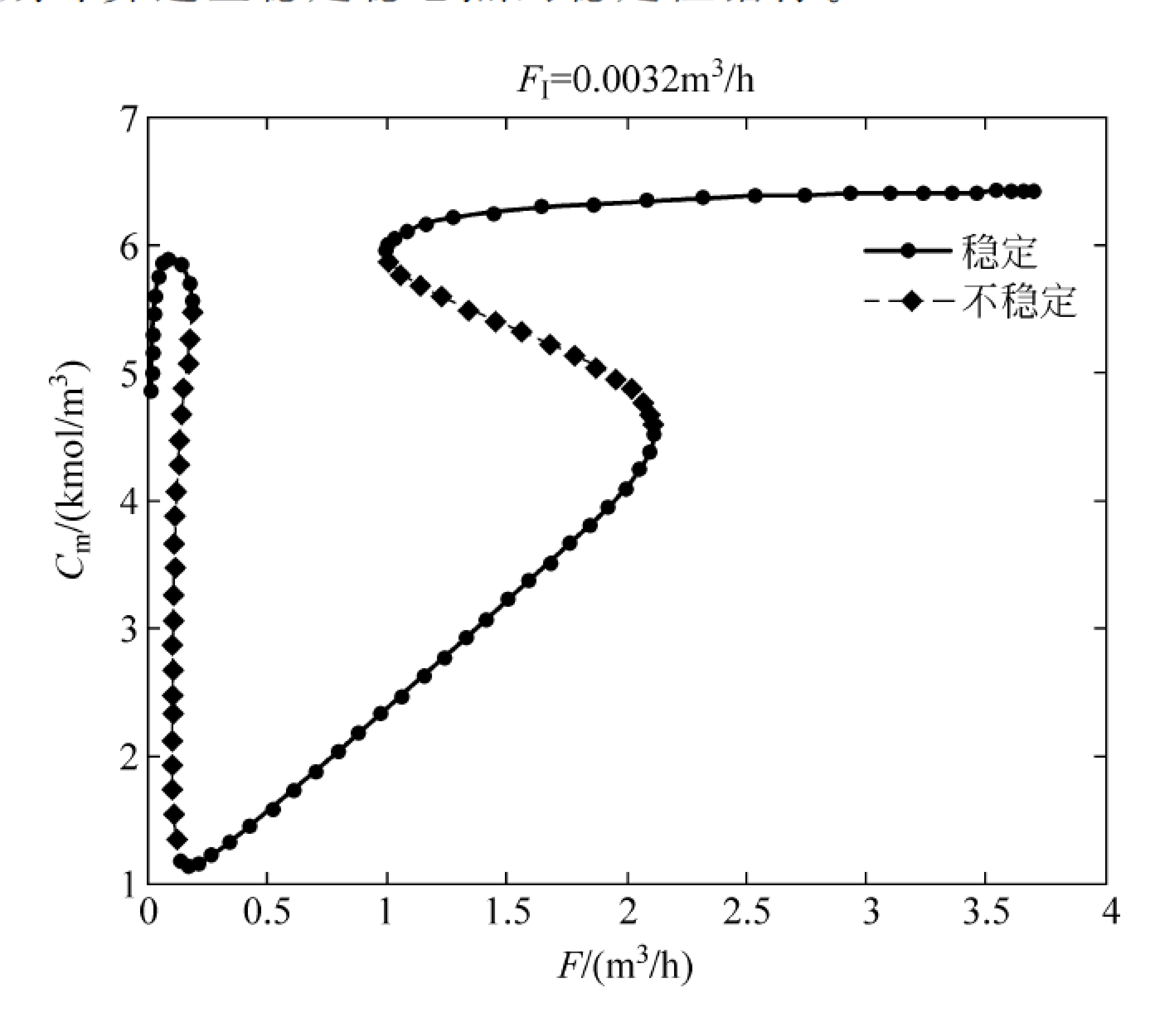


图 6-2 单体浓度随进料流量变化的稳态解分布

6.3.2.3 稳定性指标

在这个反应体系的动态系统中,对于不同的稳定的稳态点量化的最大能够承受的扰动范围用 RI 来表征,扰动后收敛速率用 SI 表征,综合的量化稳定性用 QI 表征,计算结果如图 6-3 所示。

从图 6-3 中可以看到,对于不同的稳定稳态点的稳定性指标也不相同,通过量化表征之后,就能比较不同的稳定稳态点的稳定性。因此,通过计算综合的

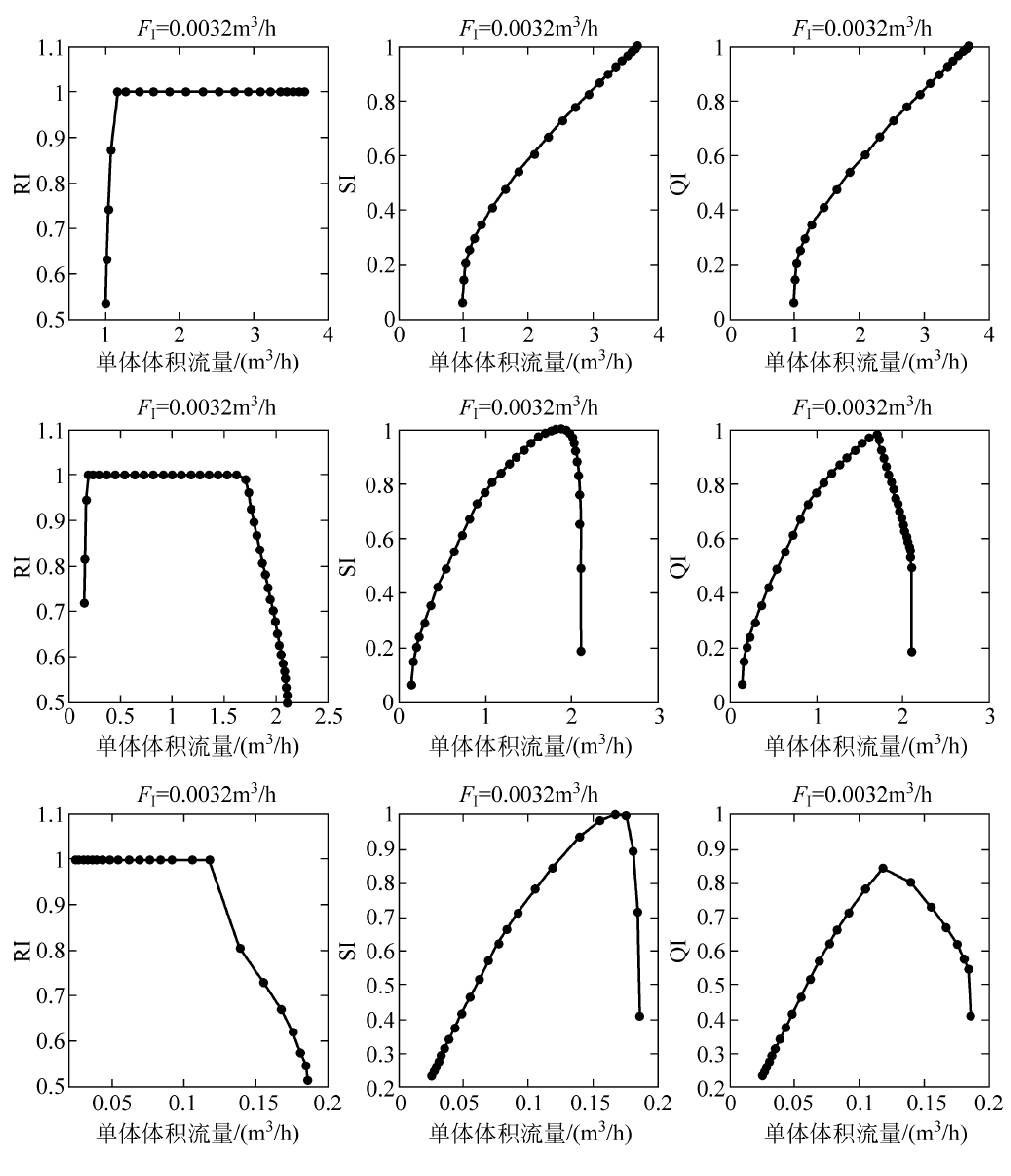


图 6-3　稳定性量化表征

定量稳定性指标 QI，可以量化表征出不同的稳定的稳态点的稳定性，在此基础上比较不同稳定稳态点的稳定性，从而为多目标优化提供依据。

6.3.2.4　多目标优化设计

这里以经济性和稳定性两个目标作为优化目标，建立多目标优化方程如下所示，其中 C_m 表示单体的浓度，间接反映了反应过程的效率，剩余的单体浓度越低反应进行得越充分，QI 表示体系的稳定性，QI 越大操作点的扰动承受范围越大，扰动后回复速率越大。

$$
\begin{aligned}
&\min C_m \\
&\max QI \\
&s.t. -(k_p+k_{fm})C_m P_0+\frac{F(C_{min}-C_m)}{V}=0 \\
&\quad -k_I C_I+\frac{F_I C_{Iin}-FC_I}{V}=0 \\
&\quad \frac{-\Delta H k_p C_m}{\rho C_p}P_0-\frac{UA}{\rho C_p V}(T-T_j)+\frac{F(T_{in}-T)}{V}=0 \\
&\quad (0.5k_{tc}+k_{td})P_0^2+k_{fm}C_m P_0-\frac{FD_0}{V}=0 \\
&\quad M_m(k_p+k_{fm})C_m P_0-\frac{FD_1}{V}=0 \\
&\quad \frac{F_{cw}(T_{w0}-T_j)}{V_0}+\frac{UA(T-T_j)}{\rho_w C_{pw} V_0}=0
\end{aligned}
$$

在这个体系中，如果综合考虑经济性和稳定性两方面的因素[1]，那么就可以进行多目标优化。对于多目标优化问题，一般情况下求解结果为非劣解集，在这个问题中，计算得到的优化结果如图 6-4 所示。

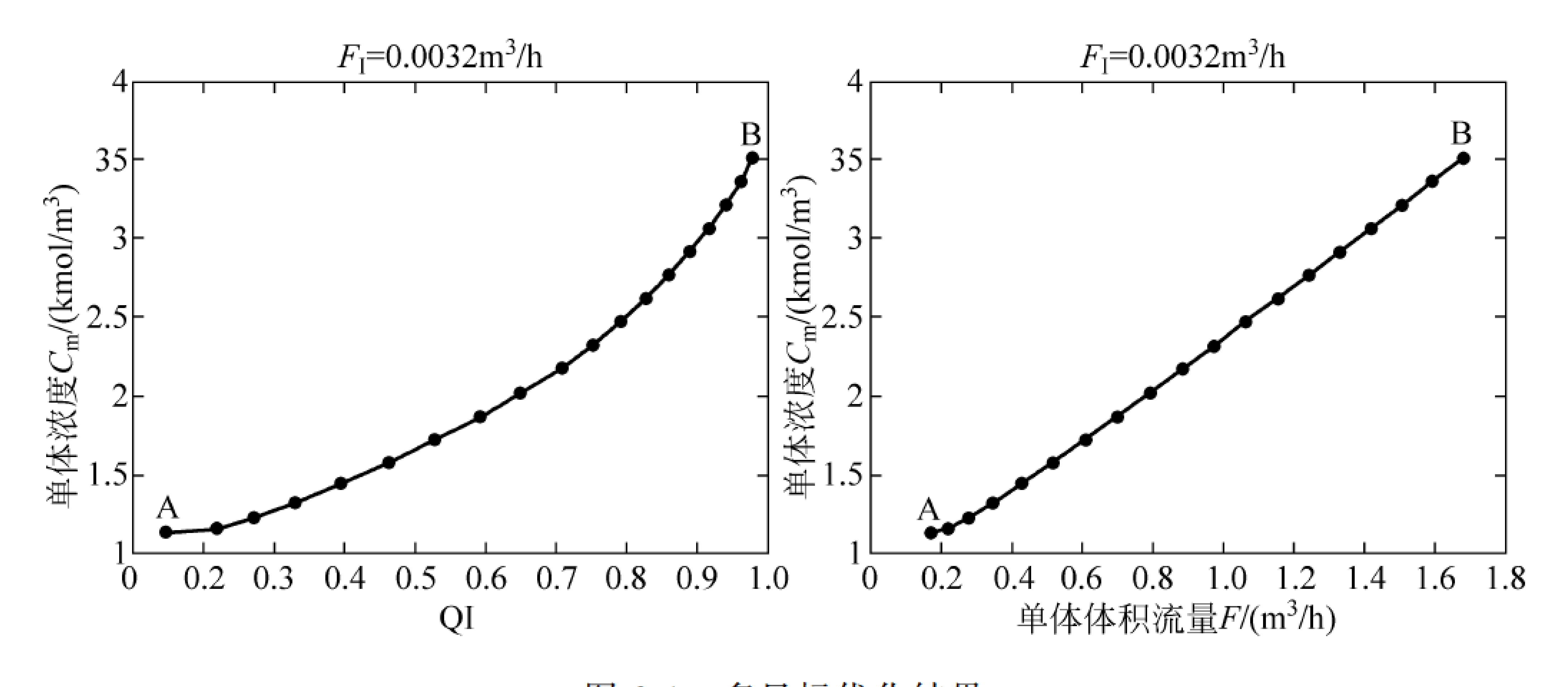


图 6-4 多目标优化结果

从图 6-4 中可以看到，从经济性和稳定性两方面的因素来考虑，并没有绝对占优的计算结果，非劣解集如图 6-4 所示，其中两个端点计算结果中操作点 A 和 B 的数值如表 6-1 所示。

表 6-1 优化计算结果中操作点 A 和 B 的数值

操作点	$F/(m^3/h)$	$C_m/(kmol/m^3)$	QI
A	0.173	1.132	0.146
B	1.679	3.505	0.979

通过使用稳定性定量表征的方法，可以在化工过程设计中，将操作点的稳定性作为一个因素考虑，在设计阶段就充分考虑系统的稳定性，选择能够承受较大范围扰动同时在遇到扰动之后迅速回复的稳定的操作点，作为优化后的设计方案。

6.4 考虑 Hopf 奇异点影响范围的优化设计

在上一章中，我们研究了肺炎克雷伯菌发酵生产 1，3 丙二醇的过程，但是需要注意的一点是，这个体系中的 Hopf 奇异点集中在局部的一片区域。对于有的情况，Hopf 奇异点的分布范围广，在所有操作参数区域内都存在，例如运动发酵单胞菌生产乙醇的过程，虽然也可以使用上一章定义的 DI，由于操作区域与奇异点存在的区域大小一致，因此可以直接使用操作点距离奇异点的距离来表征这一方面的特性。

6.4.1 奇异点分布

正如在第 5 章计算分析的结果，在运动发酵单胞菌生产乙醇的过程存在大量的 Hopf 奇异点，当 $A_M=0.24\text{m}^2$，$D_{Min}=0.5\text{h}^{-1}$时，在进料稀释速率和初始底物浓度构成的操作参数域平面上的 Hopf 奇异点曲线如图 6-5 所示。

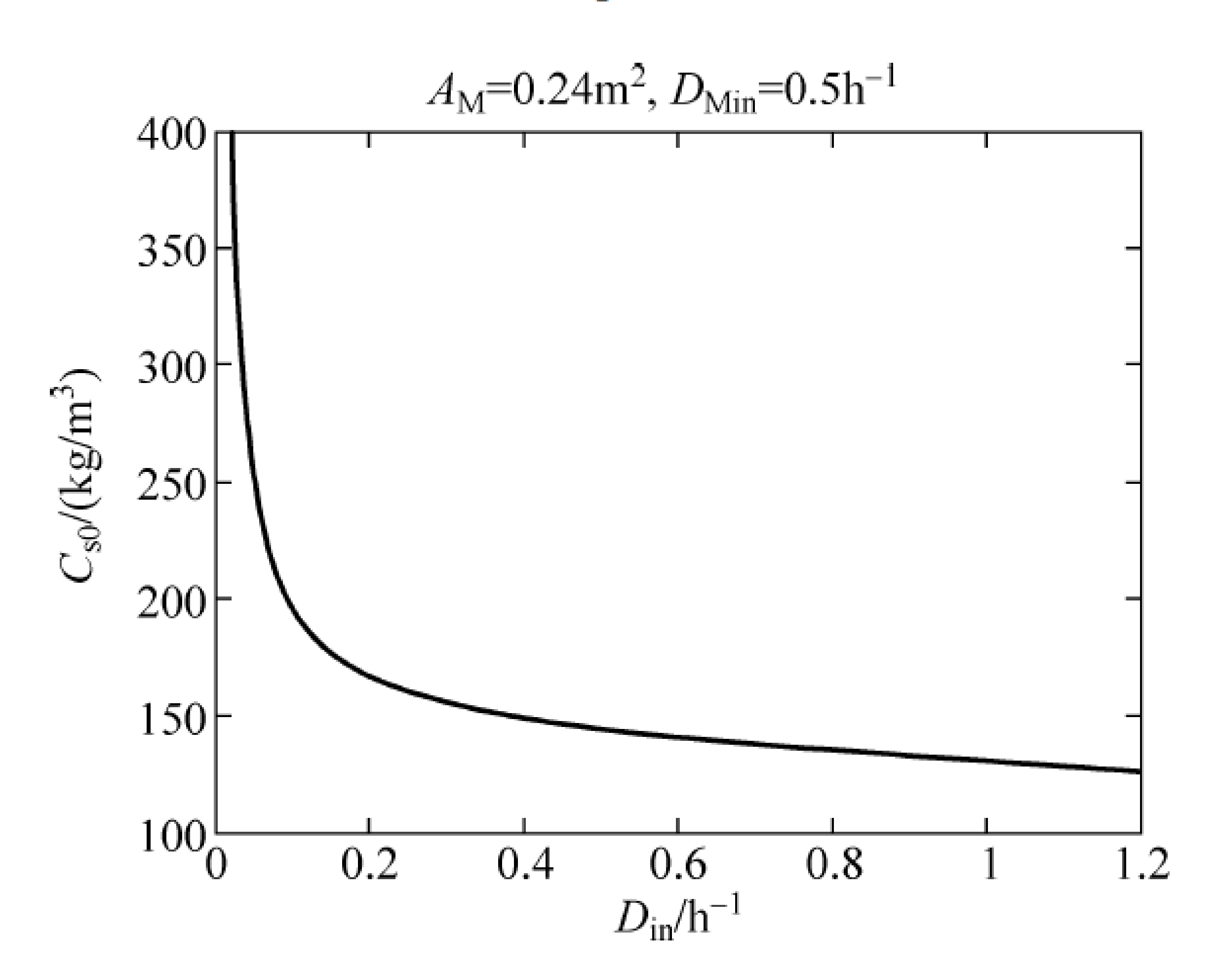


图 6-5　操作域上的 Hopf 奇异点

从图 6-5 可以看到，在初始底物浓度和进料稀释速率组成的操作域上，Hopf 奇异点的分布占据了整个区域，在初始底物浓度、进料稀释速率的全范围内都存在 Hopf 奇异点。

6.4.2　未考虑奇异点区域影响的优化设计

为比较差异，在考虑操作点与奇异点区域距离约束条件之前，首先不考虑Hopf奇异点区域的影响，但以产物浓度最大为优化目标建立优化问题[2]，对应的优化问题的表达式如下所示：

$$
\begin{aligned}
&\max\ C_p\\
&\text{s.t. } \mu C_x + D_{in}C_{x0} - D_{out}C_x = 0\\
&\quad -\left(\frac{\mu}{Y_{sx}} + m_3\right)C_x + D_{in}C_{s0} - D_{out}C_s = 0\\
&\quad \frac{k_1 - k_2C_p + k_3C_p^2}{K_s + C_s}C_sC_e + D_{in}C_{e0} - D_{out}C_e = 0\\
&\quad \left(\frac{\mu}{Y_{px}} + m_p\right)C_x + D_{in}C_{p0} - D_{out}C_p - \frac{A_MP_m}{V_F}(C_p - C_{pM}) = 0\\
&\quad \frac{A_MP_m}{V_F}(C_p - C_{pM}) + D_{Min}C_{pM0} - D_{Mout}C_{pM} = 0\\
&\quad C_{s0} = 100
\end{aligned}
$$

其中 C_x 指生物质浓度、下标 M、F 分别表示膜侧和发醇罐侧。

当初始底物浓 $C_{s0}=100.000\text{kg/m}^3$，在进料稀释速率为 $D_{in}=1.078\text{h}^{-1}$ 时，得到最大产物收率为 $C_p=44.085\text{kg/m}^3$。当初始底物浓度变化时，以产物浓度最大为设计目标，优化计算寻找最优稀释速率，计算结果如表 6-2 所示。

表 6-2　优化计算结果

Hopf奇异点 D_{in}/h^{-1}	$C_{s0}/(\text{kg/m}^3)$	最优值 D_{in}/h^{-1}	$C_p/(\text{kg/m}^3)$	Hopf奇异点 D_{in}/h^{-1}	$C_{s0}/(\text{kg/m}^3)$	最优值 D_{in}/h^{-1}	$C_p/(\text{kg/m}^3)$
3.208	100.000	1.078	44.085	0.046	260.000	0.044	58.297
2.321	110.000	0.766	47.628	0.043	270.000	0.041	58.364
1.590	120.000	0.527	50.576	0.040	280.000	0.038	58.422
1.024	130.000	0.364	52.803	0.037	290.000	0.036	58.474
0.627	140.000	0.260	54.362	0.035	300.000	0.034	58.520
0.385	150.000	0.195	55.423	0.033	310.000	0.032	58.562
0.253	160.000	0.153	56.154	0.031	320.000	0.030	58.599
0.180	170.000	0.125	56.674	0.029	330.000	0.029	58.633
0.138	180.000	0.105	57.057	0.028	340.000	0.028	58.664
0.111	190.000	0.090	57.348	0.026	350.000	0.026	58.692
0.092	200.000	0.079	57.575	0.025	360.000	0.025	58.717
0.079	210.000	0.070	57.757	0.024	370.000	0.024	58.741
0.069	220.000	0.063	57.905	0.023	380.000	0.023	58.763
0.062	230.000	0.057	58.028	0.022	390.000	0.022	58.783
0.055	240.000	0.052	58.132	0.021	400.000	0.022	58.802
0.050	250.000	0.048	58.221				

如果以产物浓度最大，暂且不考虑操作点距离 Hopf 奇异点区域范围的大小的影响，计算最优操作条件，结果如图 6-6 所示。

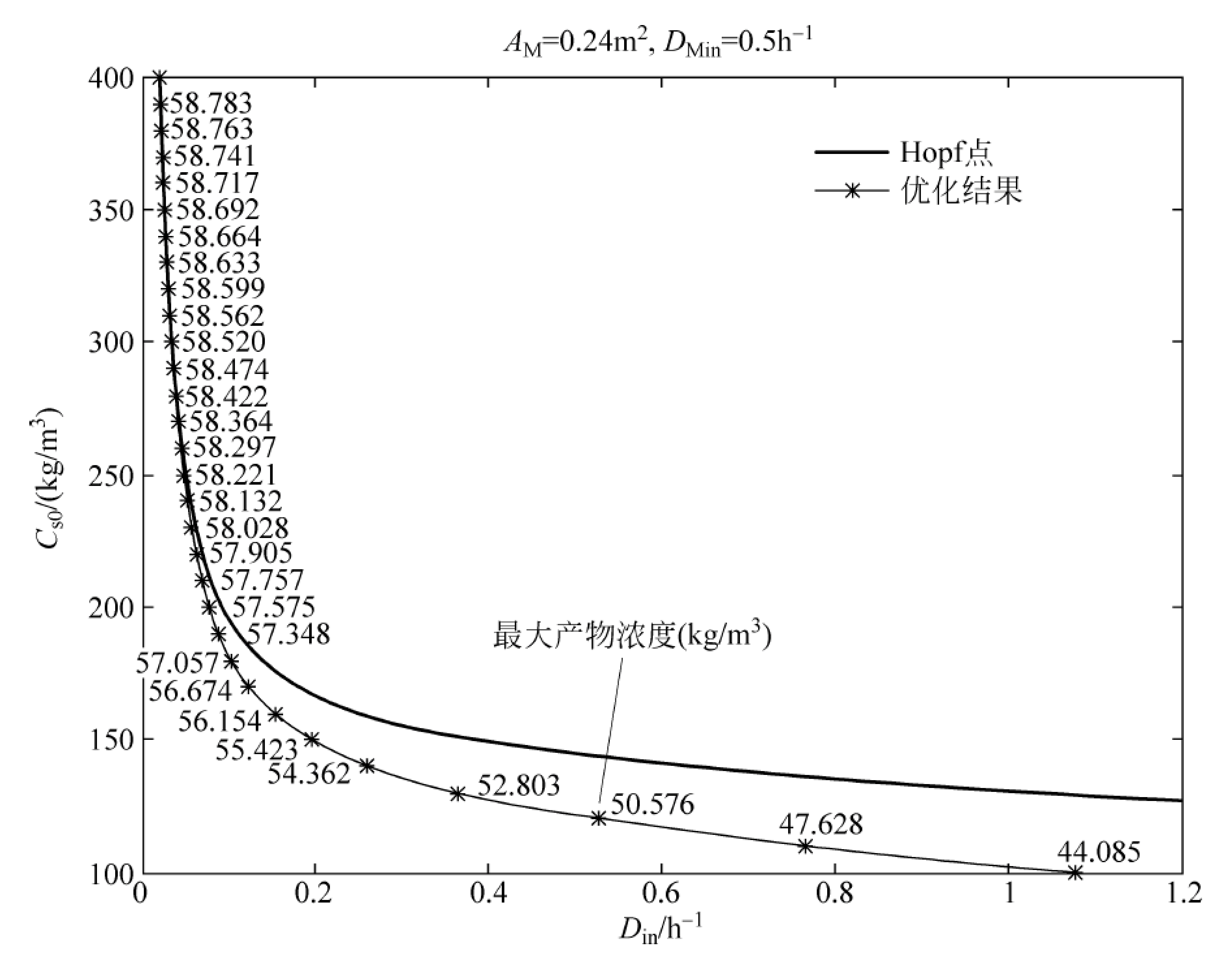


图 6-6　优化计算结果

从图 6-6 中可以看到，在产物浓度区域，Hopf 奇异点几乎与最优的操作点重合，这些最优的操作点存在引发持续振荡过程的潜在不稳定因素。

6.4.3　综合考虑奇异点区域影响的优化设计

如果考虑操作点与 Hopf 奇异点区域距离的影响，添加允许操作点与奇异点最小距离的约束条件，那么可以产物浓度最大为优化目标，同时将 Hopf 奇异点区域作为约束来建立优化问题，表达式如下所示。

$$\max C_p$$

$$\text{s.t.}\ \mu C_x + D_{in}C_{x0} - D_{out}C_x = 0$$

$$-\left(\frac{\mu}{Y_{sx}} + m_s\right)C_x + D_{in}C_{s0} - D_{out}C_s = 0$$

$$\frac{k_1 - k_2 C_p + k_3 C_p^2}{K_s + C_s}C_s C_e + D_{in}C_{e0} - D_{out}C_e = 0$$

$$\left(\frac{\mu}{Y_{px}} + m_p\right)C_x + D_{in}C_{p0} - D_{out}C_p - \frac{A_M P_m}{V_F}(C_p - C_{pM}) = 0$$

$$\frac{A_M P_m}{V_F}(C_p - C_{pM}) + D_{Min}C_{pM0} - D_{Mout}C_{pM} = 0$$

$$C_{s0} = 250$$

$$D_{in_Hopf}(C_{s0}) - D_{in} \geqslant D_{min_distance}$$

当初始底物浓度 C_{s0} 为 250kg/m³ 时，设置最小允许操作点靠近 Hopf 奇异点区域的阈值 $D_{min_distance} = 0.01\text{h}^{-1}$，计算得到最优的稀释速率为 $D_{in} = 0.040\text{h}^{-1}$，最大产物浓度为 $C_p = 54.716\text{kg/m}^3$。与之前优化得到的操作点相比，最优的稀释速率 $D_{in} = 0.048\text{h}^{-1}$，最大产物浓度 $C_p = 58.221\text{kg/m}^3$，产物浓度有所下降，但是产生持续振荡影响系统平稳生产的可能性降低。随着初始底物浓度的变化，优化计算的结果如图 6-7 所示，具体数值如表 6-3 所示。

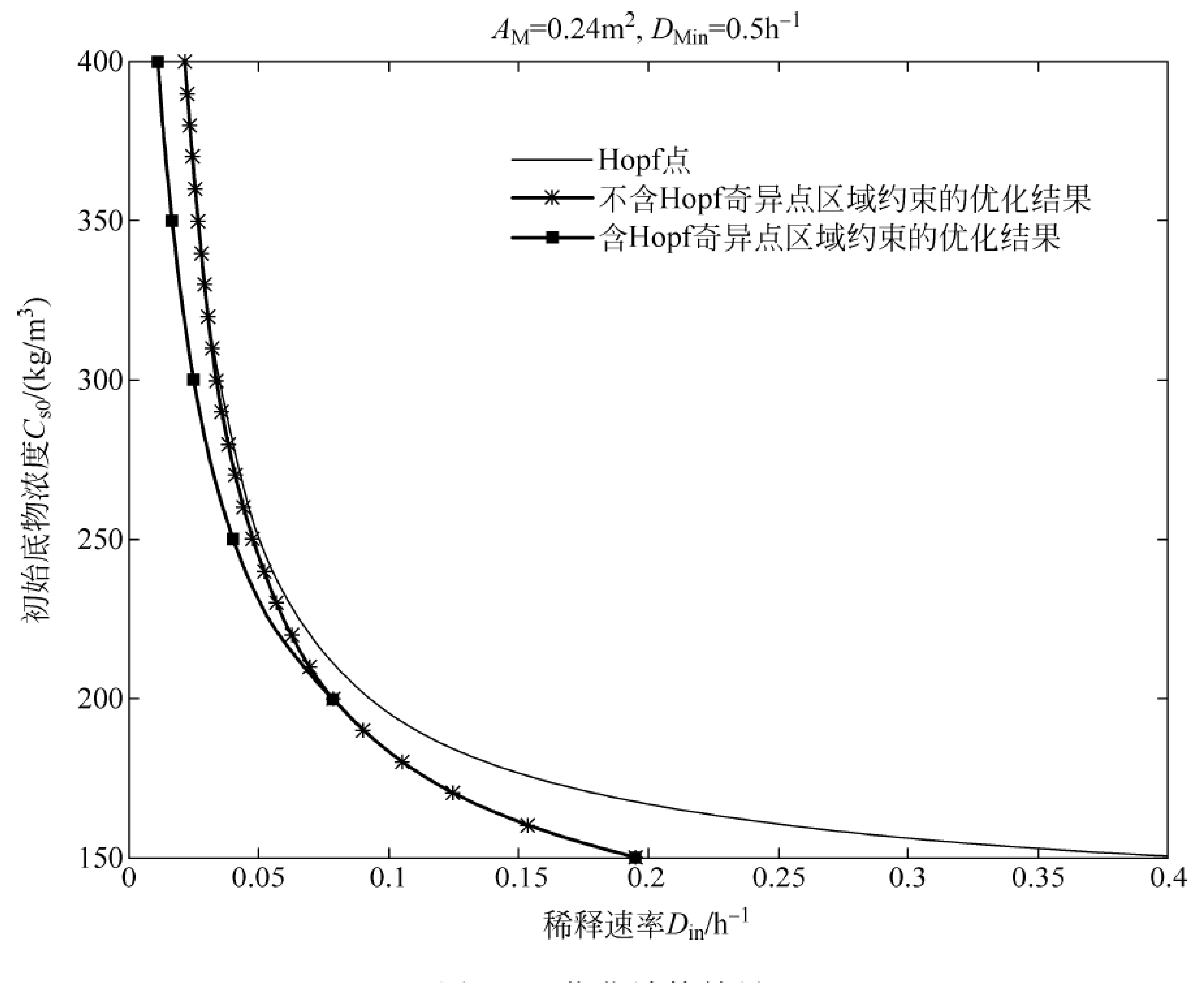


图 6-7　优化计算结果

从表 6-3 中可以看到，考虑操作点与 Hopf 奇异点区域的距离的影响后，在一些初始底物浓度的情况下，计算得到的最优操作点对应的最终的产物浓度有所降低，但是新的计算结果对应的操作点与 Hopf 奇异点区域的距离增大，操作点落入奇异点操作区域引发潜在振荡现象的概率降低，相应的这些操作点内在的稳定性有所提高。

表 6-3　当最小允许距离为 0.01 时的计算结果

Hopf 奇异点 D_{in}/h^{-1}	$C_{s0}/(kg/m^3)$	优化 D_{in}/h^{-1}	Hopf 约束下的最优值 $C_p/(kg/m^3)$	无 Hopf 约束下的最优值 $C_p/(kg/m^3)$
0.385	150.000	0.195	55.423	55.423
0.092	200.000	0.079	57.575	57.575
0.050	250.000	0.040	54.716	58.221
0.035	300.000	0.025	49.807	58.520
0.026	350.000	0.016	42.628	58.692
0.021	400.000	0.011	36.441	58.802

6.5　本章小结

稳定性是化工过程设计的重要因素，也是设计本质安全化化工过程的一个重要因素。本章给出了如何从理论上提高系统稳定性的化工过程设计框架，并且通过实例说明如何在化工过程设计中，将稳定性量化表征后作为优化目标来优化设计，同时也举例说明如何考虑化工过程中存在的奇异点对系统稳定性的影响。通过以上方法能够设计出理论上更稳定，本质更安全化的化工过程设计方案。

参考文献

[1] Wang H Z, Chen B Z, Qiu T, He X R, Zhao J S. An integrated quantitative index of stable steady state points in chemical process design[C]//11th International Symposium on Process Systems Engineering-PSE2012. 2012: Singapore.

[2] Wang H Z, Zhang N, Qiu T, Zhao J S, He X R, Chen B Z. A process design framework for considering the stability of steady state operating points and Hopf singularity points in chemical process[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 99(32): 252-264.

第 7 章

稳定性分析的工业实例

7.1 聚丙烯工业发展概况

聚丙烯(PP)是以丙烯为单体经过配位聚合制得的高聚物,是五大通用合成树脂(聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、ABS 树脂)中的重要成员。聚丙烯具有密度小、无毒、易加工、电绝缘性好、化学稳定性好、抗冲击性优良、生产成本低等众多优点。优异的热性能和机械性能的结合,使得聚丙烯在汽车工业、电子、建材、包装、电器、家具等多个领域有着广泛的应用[1,2]。

近年来,我国聚合丙烯行业快速发展,聚丙烯产量及表观消费量逐年上升(如图 7-1 所示),已经成为我国生产能力和产量最大的合成树脂品种。截至 2013 年 12 月底,我国已超越美国成为世界上最大的聚丙烯生产国,总生产能力达 1452.7 万 t/a。

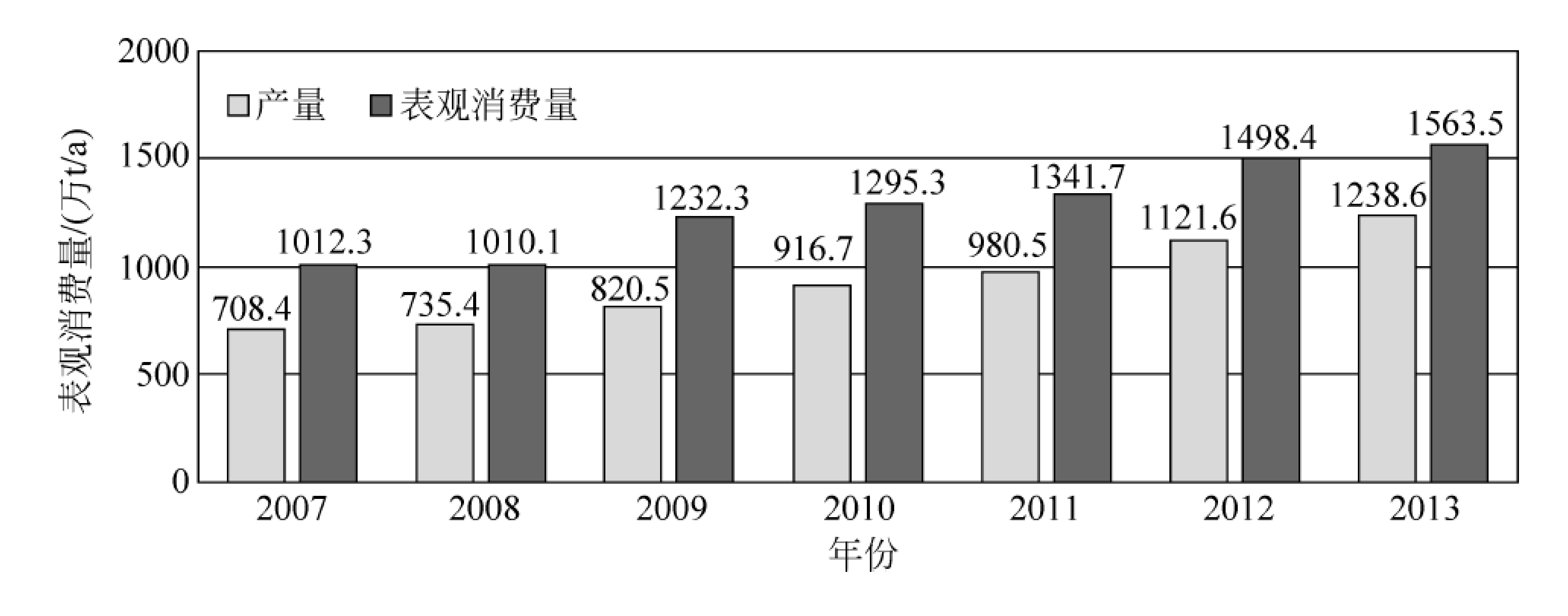


图 7-1 我国聚丙烯产量及表观消费量

1954 年意大利米兰工业学院的 G. Natta 教授首次成功合成结晶聚丙烯,在此后不到四年的时间,第一套聚丙烯工业生产装置于 1957 年建成。随着丙烯聚合催化剂不断发展与改进,聚丙烯生产工艺也不断地发展进步,五十多年

来已有二十余种聚丙烯生产工艺技术路线。各工艺技术按聚合类型分类，可分为溶液法、淤浆法、液相本体法、本体-气相组合法、气相法。

溶液法的代表工艺为 Eastman 高温溶液工艺技术。然而，由于该技术生产成本高、工艺流程长，产品中无规物含量高等，因而仅在生产无定形聚丙烯时才使用。

淤浆法的典型工艺包括意大利的 Montedison 工艺、美国的 Hercules 工艺、日本三井东压化学工艺、美国 Amoco 工艺、日本三井油化工艺以及索维尔工艺等。虽然催化剂的发展使得淤浆法的流程得以简化，但由于液相本体法和气相法工艺的出现，越来越多的淤浆法装置因其较高的操作费用而停产或关闭，现有聚丙烯产能中采用淤浆法工艺的比例也在降低。

液相本体法的代表工艺有美国 Rexall 工艺、美国 Phillips 工艺以及日本 Sumitimo 工艺。

本体-气相组合法的代表工艺有 Basell 公司的 Spheripol 工艺、日本三井化学公司的 Hypol 工艺和北欧化工公司的 Borstar 工艺。

气相流化床聚丙烯的代表工艺有 Univation 的 Unipol 工艺、Basell 公司的 Spherizone 工艺、住友的气相流化床工艺。而气相搅拌床聚丙烯的代表工艺有 Novolen 的气相立式搅拌床工艺和 Innovene 气相卧式搅拌床工艺等。

这些工艺中，Innovene 工艺有着工艺流程短、能耗较低、过渡产品少、抗冲共聚物产品综合性能好、安全环保等优点，是当今最先进的聚丙烯技术之一。

近年来 Innovene 工艺占的市场份额有了较大增长，国内该工艺的装置也占有越来越重要的地位。表 7-1 是我国 Innovene 工艺聚丙烯装置情况，表 7-2 是 2013—2015 年我国 Innovene 工艺聚丙烯装置建设情况[3]。

表 7-1　我国 Innovene 工艺聚丙烯装置情况

企业名称	生产能力/(万 t/a)	投产年份
中石化燕山石化	24	1998
	12	2005
中石化扬子石化	20	2002
上海赛科石化	25	2005
中石油独山子石化	55	2009

表 7-2　2013—2015 年我国 Innovene 工艺聚丙烯装置建设情况

企业名称	生产能力/(万 t/a)	投产年份
中石化茂名石化	20	2013
中天合创能源	35	2014
延安能源化工	30	2015

Innovene 工艺具有生产多种牌号产品的能力，但目前在国内的应用中，主要用于生产附加值低的通用牌号，高附加值专用料则较少。此外，该反应器有催化剂进料的反应器一区的温度较不稳定，这对整个反应器的控制和产品质量产生了一定的影响。本章针对在国内应用日益广泛的 Innovene 工艺，以该工艺的卧式搅拌釜反应器作为研究对象，展开反应器的模拟与稳定性研究。为该工艺的优化运行提供支撑，为稳定性分析提供工业实例。

7.2　气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器的稳态模型

7.2.1　气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器介绍

Innovene 工艺的气相卧式搅拌釜聚丙烯过程，流程如图 7-2 所示。

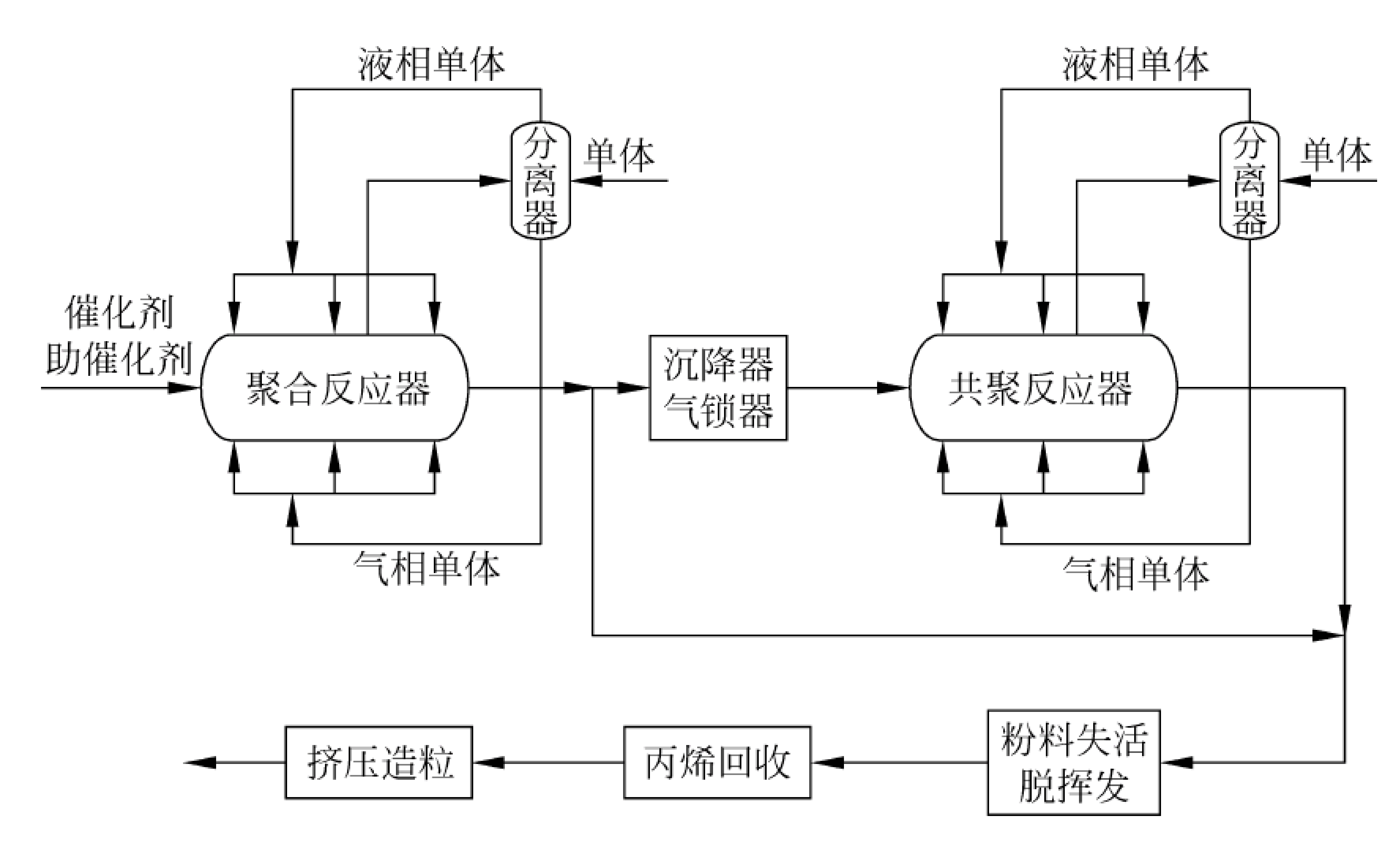


图 7-2　Innovene 工艺流程示意图

该工艺主要由两台卧式搅拌釜反应器以及挤压造粒等其他系统组成。当生产均聚物产品时，第一反应器的出料直接进入后续加工系统，不使用第二反应器。因此只需对第一反应器建立模型。气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器的示意图见图 7-3。

气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器为卧式圆柱体压力容器，在轴向设有桨式搅拌器，反应器内被多个堰分为五个（或四个）反应区域。催化剂、助催化剂、给电子体等从反应器一端加入，在反应器内与丙烯单体发生聚合反应，生成 PP 粉料从反应器另一端排出。反应的丙烯单体分气相和液相从多处加入到反应器的

不同区域。气相丙烯单体从反应器底端多处喷入，气流使PP粉料保持蓬松(半流化)状态，用于调节分子量的氢气混于气相进料中一同加入反应器。液相丙烯作为聚合单体同时也作为冷却剂从反应器顶端多处喷洒进入，通过丙烯汽化带走聚合产生的反应热，这也是反应器热量移除的唯一方式。正常工况下加入的液相丙烯全部汽化，未反应的丙烯全部以气体形式经反应器顶端的两个穹顶分离气体中夹带的聚合物细粉后排出，回收并进行气液分离，再与新鲜丙烯一同循环回到反应器。

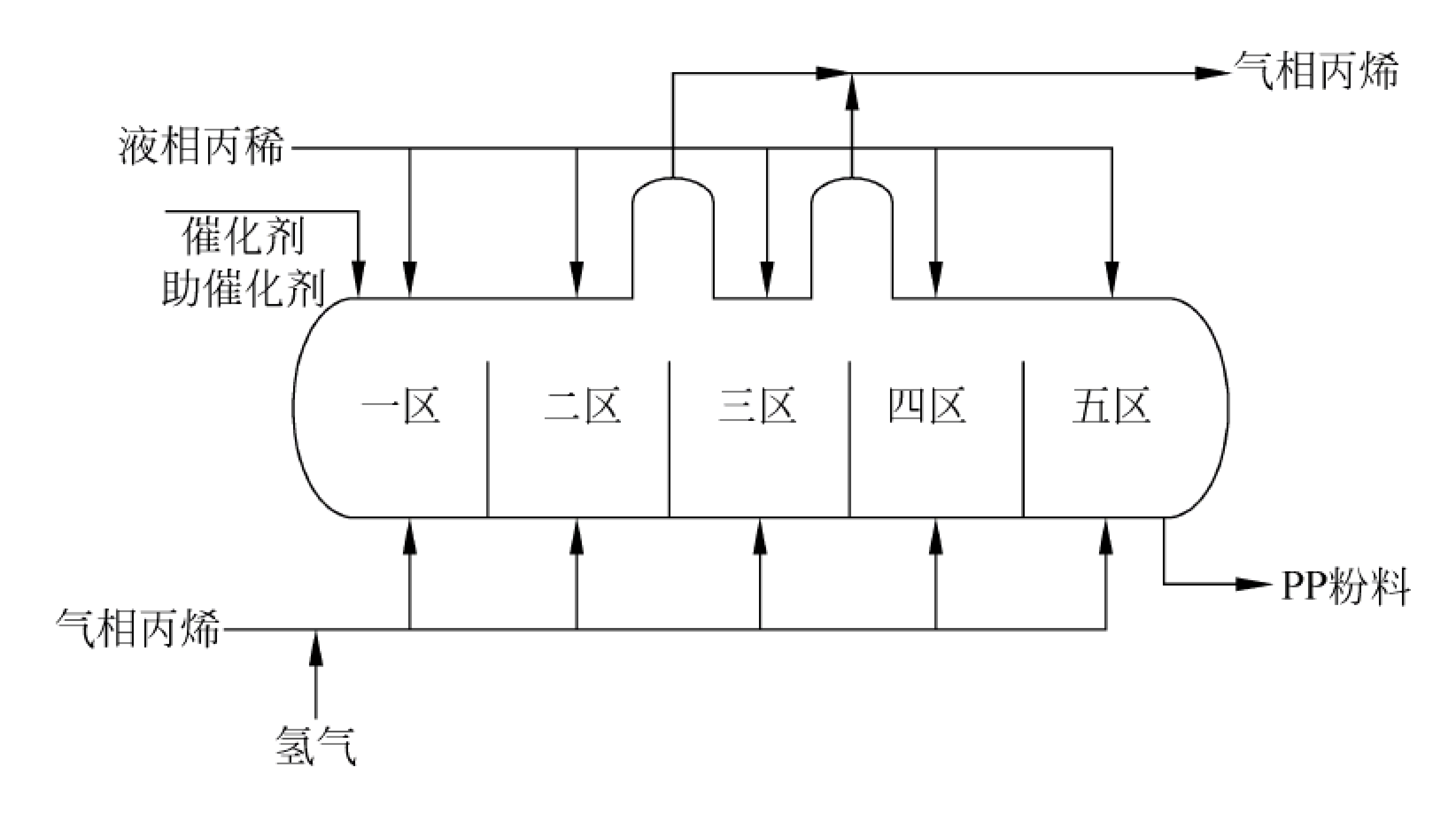


图7-3　气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器示意图

7.2.2　反应器模型

实验表明，气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器的聚合物产物停留时间分布，相当于3～5个CSTR串联得到的效果。目前研究者们[4~6]对该反应器的建模，大多也是基于此假定，也即建立多个相同的CSTR串联模型，每个CSTR的进料量、温度等状态完全相同，而且前一个CSTR的物料全部进入到下一CSTR中。

实际过程中，反应器不同区域的气相丙烯进料量、液相丙烯进料量、反应温度等都各不相同，而且每个区域未反应的气相单体大部分直接由顶端穹顶排出，只有少量被夹带到下一反应区域发生聚合反应。

针对目前大部分模型不能符合上述工业实际的问题，本节建立了串联且相互独立的5个CSTR模型。首先，将串联中的CSTR与真实的反应区域一一对应，认为每个CSTR都是一个反应区域，每个CSTR的温度、进料量等相互独立。此外，为了使得模型中气相单体的流动走向与实际相符，假设每个CSTR出口物料中未反应的气相丙烯大部分排出，只有小部分而不是全部进入到下一个CSTR中。每个CSTR与实际反应区域相对应，各CSTR有着不同的进

料量，这使得进行多稳态及稳定性分析时，可以考察如某一区域丙烯进料量等变化的情况下的多稳态特性。该模型建立了一个更符合实际情况且便于稳定性分析的反应器模型，与文献[5]中建立的反应器模型对比如图 7-4 所示。

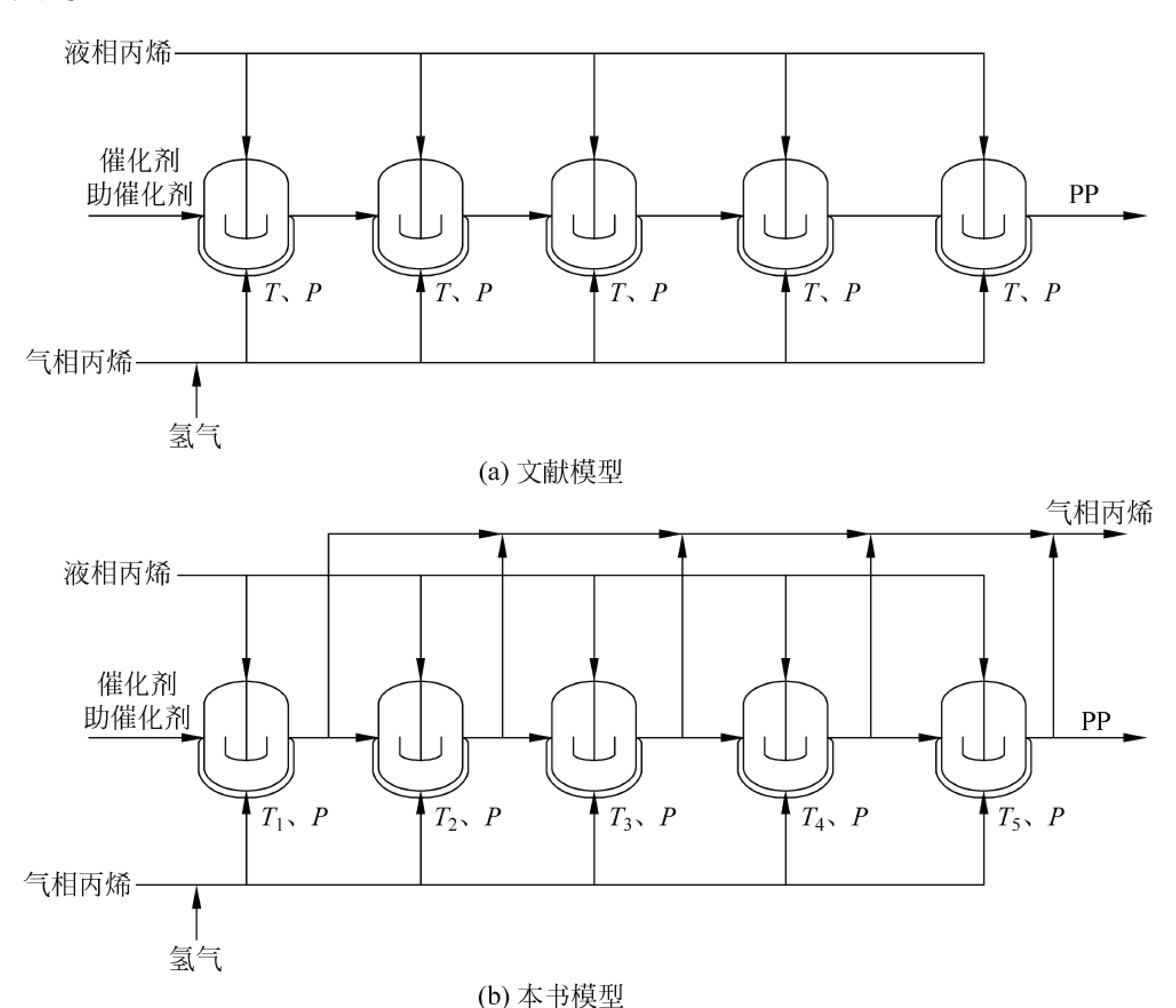


图 7-4　本节与文献[5]中建立的反应器模型对比

图中：T、P 为温度和压力

利用 Polymer Plus 建立上述反应器模型，其流程图如图 7-5 所示。基于该流程的反应器模型的主要假设包括：

(1) 每个反应区域理想混合，反应器等效于 5 个 CSTR 串联，每个 CSTR 对应一个反应区域，有独立的温度、进料量等。

(2) 每个反应区域中未反应的丙烯单体气体 95% 直接排出反应器，余下 5% 被夹带至下一区域。

(3) 丙烯单体进料中杂质只有丙烷。体系中涉及的物质仅包括催化剂、助催化剂、丙烯、丙烷、氢气。

(4) 聚合反应生成的聚丙烯为等规聚丙烯。

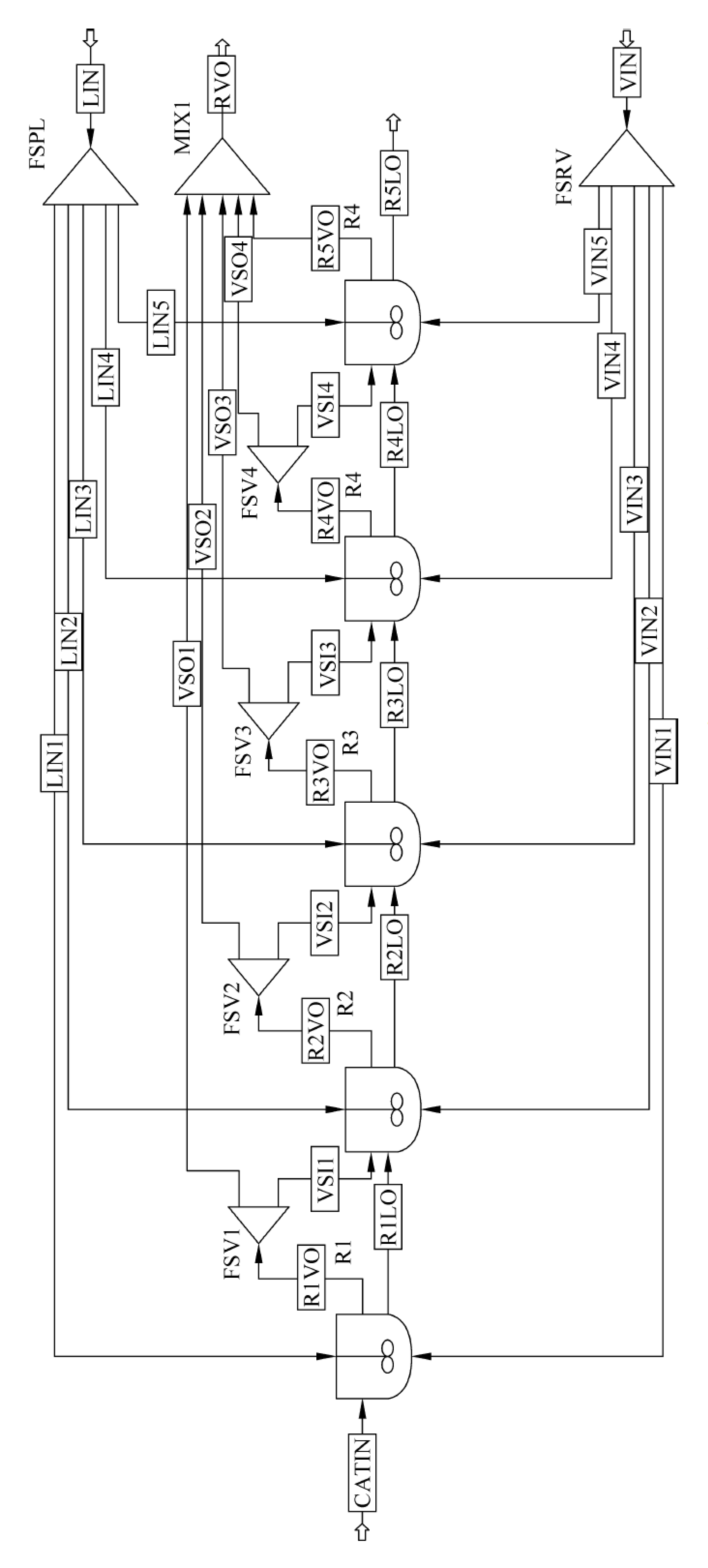


图 7-5　利用 Polymer Plus 建立反应器流程图

7.2.3　物性方法

7.2.3.1　聚合物体系物性计算模型

在化工流程模拟中，物性方法的选择非常重要，热力学性质和相平衡的计算精度直接影响着整个流程模型的精度。如对于气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器的体系，各组分的热容、冷却剂液相丙烯的汽化潜热、聚合反应的聚合热等计算都非常重要。只有在保证热力学和相平衡计算准确的前提下才能保证整个流程模型的准确性。

含聚合物的体系比小分子体系更加复杂，如聚合物的多分散性及高温下相平衡对密度有高度依赖性等，因此聚合物体系的物性计算也比小分子体系复杂得多[7]。物性计算模型主要分为描述非理想性的活度系数模型和描述流体相行为的状态方程模型两种。活度系数模型适用于极性体系，一般只适用于低压系统。状态方程模型适用于非极性体系，在低压、高压和临界点附近计算物性都有较好的结果。相比之下，状态方程模型更适用于烯烃聚合体系[8]。

适用于聚合物体系的状态方程有 S-L（Sanchez-Lacombe）方程、SAFT（Statistical Associating Fluid Theory，统计缔合流体理论）方程、PC-SAFT（Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory，微扰链统计缔合流体理论）方程等。这些状态方程当中，PC-SAFT 方程最适用于聚合物混合物体系[7]。PC-SAFT 方程能准确计算各组分的蒸气压、热容、密度等性质，同时能很好地计算体系的相平衡，因此模型物性方法选用 PC-SAFT 方程。

7.2.3.2　PC-SAFT 状态方程

PC-SAFT 方程是由 Gross 和 Sadowski[9] 基于 SAFT 方程改进而得的。PC-SAFT 与 SAFT 方程都是基于流体扰动理论，其基本思想是将剩余 Helmholtz 自由能写成参考项和微扰项的贡献之和[10]：

$$A^{res} = A^{ref} + A^{pert} \tag{7-1}$$

其中，A^{res}表示剩余 Helmholtz 自由能，上标 ref 为参考项，上标 pert 为微扰项。

模型中，以由硬球链组成的流体作为参考项，微扰项则是由于吸引力的存在而引入。PC-SAFT 方程与 SAFT 方程的主要区别就在于微扰项。SAFT 方程选用硬球作为微扰项的参考流体，而 PC-SAFT 方程选用的则是硬球链。该改进在于 PC-SAFT 方程基于真实相互作用的链状流体行为，考虑了聚合物分子间小分子链段的相互作用[11]，更真实地描述了聚合物混合物的热力学行为。

完整的 PC-SAFT 方程写成压缩因子的形式如下：

$$Z = Z^{\mathrm{id}} + Z^{\mathrm{hc}} + Z^{\mathrm{disp}} \tag{7-2}$$

其中，Z 为压缩因子，$Z^{\mathrm{id}}=1$。Z^{id}、Z^{hc}、Z^{disp} 分别为理想气体、硬球链和扰动对压缩因子的贡献。

对于参考项，由一阶微扰理论可得 m 个链段组成的硬球链参考项的表达式如下：

$$Z^{\mathrm{hc}} = \bar{m}Z^{\mathrm{hs}} - \sum_i x_i(m_i - 1)\rho\frac{\partial \ln g_{ii}^{\mathrm{hs}}}{\partial\rho} \tag{7-3}$$

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \tag{7-4}$$

其中，上标 hs 表示硬球，x_i 表示链中组分 i 的摩尔分数，m_i 表示链中组分 i 的链段数量，ρ 是分子的数密度，g_{ii}^{hs} 表示硬球系统中组分 i 链段的径向分布函数。

对于微扰项，应用二阶微扰理论，可得到纯组分微扰项的表达式如下：

$$\frac{A^{\mathrm{disp}}}{kTN} = \frac{A_1}{kTN} + \frac{A_2}{kTN} \tag{7-5}$$

$$\frac{A_1}{kTN} = -2\pi\rho m^2\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)\sigma^3\int_0^{\infty}\tilde{u}(x)g^{\mathrm{hc}}\left(m;\ x\frac{\sigma}{d}\right)x^2\mathrm{d}x \tag{7-6}$$

$$\begin{aligned}\frac{A_2}{kTN} = &-\pi\rho m\left(1 + Z^{\mathrm{hc}} + \rho\frac{\partial Z^{\mathrm{hc}}}{\partial\rho}\right)^{-1}m^2\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \\ &\times\sigma^3\frac{\partial}{\partial\rho}\left[\rho\int_1^{\infty}\tilde{u}(x)^2 g^{\mathrm{hc}}\left(m;\ x\frac{\sigma}{d}\right)x^2\mathrm{d}x\right]\end{aligned} \tag{7-7}$$

其中，T 为温度，N 为分子总数，k 为玻尔兹曼常数，$x=R/\sigma$，R 为两个链段间的径向距离，σ 为链段直径，$\tilde{u}(x)=u(x)/\varepsilon$，$u(x)$ 位能函数，ε 是位能函数的阱深，d 为与温度相关的有效碰撞直径，$g^{\mathrm{hc}}(m;\ x\sigma/d)$ 为硬球链流体平均链段-链段径向分布函数。

为简化书写，令：

$$\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sum_i x_i m_i d_i^3 \tag{7-8}$$

$$I_1(\eta, m) = \int_1^{\infty}\tilde{u}(x)g^{\mathrm{hc}}\left(m;\ x\frac{\sigma}{d}\right)x^2\mathrm{d}x \tag{7-9}$$

$$I_2(\eta, m) = \frac{\partial}{\partial\rho}\left[\rho\int_1^{\infty}\tilde{u}(x)^2 g^{\mathrm{hc}}\left(m;\ x\frac{\sigma}{d}\right)x^2\mathrm{d}x\right] \tag{7-10}$$

对于混合物，应用 Van der Waals 流体混合理论可得微扰项的表达式：

$$\frac{A_1}{kTN} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m})\sum_i\sum_j x_i x_j m_i m_j\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right)\sigma_{ij}^3 \tag{7-11}$$

$$\begin{aligned}\frac{A_2}{kTN} = &-\pi\rho\bar{m}\left(1 + Z^{\mathrm{hc}} + \rho\frac{\partial Z^{\mathrm{hc}}}{\partial\rho}\right)^{-1} \\ &\times m^2\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 I_2(\eta, \bar{m})\sum_i\sum_j x_i x_j m_i m_j\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right)^2\sigma_{ij}^3\end{aligned} \tag{7-12}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \tag{7-13}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}(1 - k_{ij}) \tag{7-14}$$

综合上述方程可得知 PC-SAFT 方程需要确定的参数。对于每个纯组分需要确定三个参数：表征尺寸的链段直径 σ、表征链长的参数 m 以及表征能量的参数 ε。而对于聚合物，一般使用参数 $r=m/M_n$ 来替代参数 m。而对于混合物则需要确定二元参数 k_{ij}。

Khare[5] 在建立聚丙烯反应器模型时，回归了各物质 PC-SAFT 方程的纯物质参数，并认为在二元参数设为零的情况下物性计算仍有很好的精度。这里采用 Khare 调整后的 PC-SAFT 方程参数，流程涉及的物质与 PC-SAFT 方程参数如表 7-3、表 7-4 所示。

表 7-3 模型中涉及的物质

组　分	功　能	组　分	功　能
四氯化钛	催化剂	聚丙烯	聚合物
三乙基铝	助催化剂	氢气	链转移剂
丙烯	单体	丙烷	杂质
丙烯链段	单体链段		

表 7-4 PC-SAFT 方程的纯组分参数

组　分	m	σ/Å*	(ε/k)/K	r/(mol/g)
氢气	0.8285	2.973	12.53	—
丙烯	1.960	3.536	207.2	—
丙烷	2.002	3.618	208.1	—
聚丙烯	—	4.147	298.6	0.0253
四氯化钛	25.00	2.668	198.8	—
三乙基铝	25.00	2.668	198.8	—

* $1Å=10^{-10}$m。

7.2.4 反应动力学

气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器采用的是 Z-N 催化剂，发生的反应属于配位聚合，其主要特点是具有高活性、可得到立构规整的聚合物(如丙烯均聚等规度可达 99%)、生产的产品具有较宽分子量分布等。宽分子量分布的形成有两种解释，一是认为质量、热量传递阻力导致了较宽的分子量分布，另一种则认为是

催化剂存在的多种类型活性位点导致了较宽的分子量分布——因为每类位点产生较窄的峰，多类位点叠加起来可以形成较宽的分子量分布。一般认为，多活性位点类型比传递阻力对宽分子量分布形成的影响要大得多[12]，基于多活性中心的聚合反应动力学也为大多数研究者接受。多活性中心的聚合反应动力学主要是指催化剂上有不同类型的活性位点，不同活性位点上发生的反应过程相同，但反应速率不同。

丙烯均聚的反应类型主要包括催化剂活化、链引发、链增长、链转移、活性位转移和催化剂失活。催化剂活化是指催化剂活性位从未激活状态转换为激活状态；链引发和链增长是指聚合单体在催化剂上生长的过程；链转移则是在链转移剂的作用下，生长着聚合物的催化剂上的聚合物变成死聚物不再增长，也即催化剂转化为空的激活状态；活性位转移是指某类型的活性位点转换为另一类型活性位；催化剂失活则是催化剂从激活状态转化为失活状态，不再发生聚合反应。丙烯均聚的主要基元反应如下：

（1）催化剂活化

助催化剂活化：　$CAT_i + COCAT \longrightarrow P_{0,i}$

单体活化：　$CAT_i + M \longrightarrow P_{0,i} + M$

氢气活化：　$CAT_i + H_2 \longrightarrow P_{0,i}$

给电子体活化：　$CAT_i + E \longrightarrow P_{0,i}$

自活化：　$CAT_i \longrightarrow P_{0,i}$

（2）链引发与链增长

链引发：　$P_{0,i} + M \longrightarrow P_{1,i}$

链增长：　$P_{n,i} + M \longrightarrow P_{n+1,i}$

（3）链转移

单体转移：　$P_{n,i} + M \longrightarrow D_n + P_{1,i}$

氢转移：　$P_{n,i} + H_2 \longrightarrow D_n + P_{0,i}$

助催化剂转移：　$P_{n,i} + COCAT \longrightarrow D_n + P_{0,i}$

给电子体转移：　$P_{n,i} + E \longrightarrow D_n + P_{0,i}$

自转移：　$P_{n,i} \longrightarrow D_n + P_{0,\mathrm{i}}$

（4）活性位转移

氢转移：　$P_{n,i} + H_2 \longrightarrow D_n + P_{0,j}$

$P_{0,i} + H_2 \longrightarrow P_{0,j}$

助催化剂转移：　$P_{n,i} + COCAT \longrightarrow D_n + P_{0,j}$

$P_{0,i} + COCAT \longrightarrow P_{0,j}$

给电子体转移：　$P_{n,i} + E \longrightarrow D_n + P_{0,j}$

$P_{0,i}+E\longrightarrow P_{0,j}$

溶剂转移：　$P_{n,j}+S\longrightarrow D_n+P_{0,j}$

$P_{0,i}+S\longrightarrow P_{0,j}$

转移剂转移：　$P_{n,i}+T\longrightarrow D_n+P_{0,j}$

$P_{0,i}+T\longrightarrow P_{0,j}$

毒物转移：　$P_{n,i}+X\longrightarrow D_n+P_{0,j}$

$P_{0,i}+X\longrightarrow P_{0,j}$

自转移：　$P_{n,i}\longrightarrow D_n+P_{0,j}$

$P_{0,i}\longrightarrow P_{0,j}$

(5) 催化剂失活

自失活：　$P_{n,i}\longrightarrow D_n+DCAT_i$

$P_{0,i}\longrightarrow DCAT_i$

氢失活：　$P_{n,i}+H_2\longrightarrow D_n+DCAT_i$

$P_{0,i}+H_2\longrightarrow DCAT_i$

助催化剂失活：　$P_{n,i}+COCAT\longrightarrow D_n+DCAT_i$

$P_{0,i}+COCAT\longrightarrow DCAT_i$

给电子体失活：　$P_{n,i}+E\longrightarrow D_n+DCAT_i$

$P_{0,i}+E\longrightarrow DCAT_i$

单体失活：　$P_{n,i}+M\longrightarrow D_n+DCAT_i$

$P_{0,i}+M\longrightarrow DCAT_i$

中毒：　$P_{n,i}+X\longrightarrow D_n+DCAT_i$

$P_{0,i}+X\longrightarrow DCAT_i$

其中，下标 i、j 表示活性位点类型，下标 n 表示链长，CAT 表示催化剂，COCAT 表示助催化剂，M 表示丙烯单体，P 表示活性聚合物链，H_2 表示氢气，E 表示给电子体，S 表示溶剂，T 表示转移剂，X 表示毒物，DCAT 表示失活催化剂，D 表示死聚物。

一般情况下，可以根据具体流程对反应网络进行适当简化。例如，由于流程中不存在毒物、溶液和其他转移剂，所以可以不考虑相关的反应。给电子体在本工艺中主要作用是提高聚丙烯的等规度，在加入给电子体后生产的基本都为等规聚丙烯，因此本模型不考虑给电子体而直接认为反应生成的聚丙烯都是等规的。不考虑活性位转移反应，同时各类反应只取起主要作用的反应，如催化剂活化只考虑助催化剂活化、链转移只考虑单体转移和氢转移、催化剂失活只考虑自失活。简化后得到模型使用的反应集见表 7-5。

表 7-5　模型使用的反应集

描　　述	反应方程	
助催化剂活化	$CAT_i + COCAT \xrightarrow{k_{ac,i}} P_{0,i}$	$i=1,2,\cdots,n$
链引发	$P_{0,i} + M \xrightarrow{k_{ini,i}} P_{1,i}$	
链增长	$P_{n,i} + M \xrightarrow{k_{p,i}} P_{n+1,i}$	
单体转移	$P_{n,i} + M \xrightarrow{k_{tm,i}} D_n + P_{1,i}$	
氢转移	$P_{n,i} + H_2 \xrightarrow{k_{th,i}} D_n + P_{0,i}$	
催化剂自失活	$P_{n,i} \xrightarrow{k_{dsp,i}} D_n + DCAT_i$	

在以上分析的基础上，可以建立气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器稳态模型。该稳态模型采用适用于聚合体系的 PC-SAFT 方程计算流程中各组分的热力学性质及相平衡，并采用 Khare 回归的参数对 PC-SAFT 方程进行调整。反应动力学采用基于多活性位点的反应动力学，并根据实际情况和模型需要作了一定的简化，得到了简化后的反应集。在此基础上，针对目前文献中气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器模型存在的问题，利用 Polymer Plus 建立了新的气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器模型。该反应器模型较为符合工业实际，并且便于后续的稳定性分析。

7.3　气相卧式搅拌釜反应器多稳态分析及其稳定性研究

7.3.1　气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器的多稳态现象

聚合反应过程是传质、传热与反应高度耦合的非线性过程，因此多稳态现象在聚合过程中非常普遍。前文已利用流程模拟软件 Polymer Plus 对反应器进行建模，并基于工厂实际数据，得到了完整的聚丙烯反应器的非等温模型。对气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器中的多稳态现象的研究，需要在流程模拟软件中改变输入的操作条件参数，对系统进行多次稳态模拟，并获得系统变量随操作参数变化的稳态解曲线。多稳态解是操作条件相同的情况下，对应的多个不同的稳态解。为了在相同的输入参数下模型能收敛到不同的稳态解，从数学上来说需要有合适的初值、搜索方向和搜索步长。

使用 Polymer Plus 求解多稳态解，通过设置不同的计算方向、数据点间距、允许的最大迭代步长，多次进行灵敏度分析，即可求得系统的多稳态解。

利用上述方法求解建立的聚丙烯反应器的多稳态解。选择催化剂进料量（包括催化剂四氯化钛和助催化剂三乙基铝，固定配比，只从反应器一区加入）

作分岔变量，研究在催化剂进料量变化下5个CSTR反应温度的变化。初步求解得到的多稳态散点图见图7-6至图7-10。

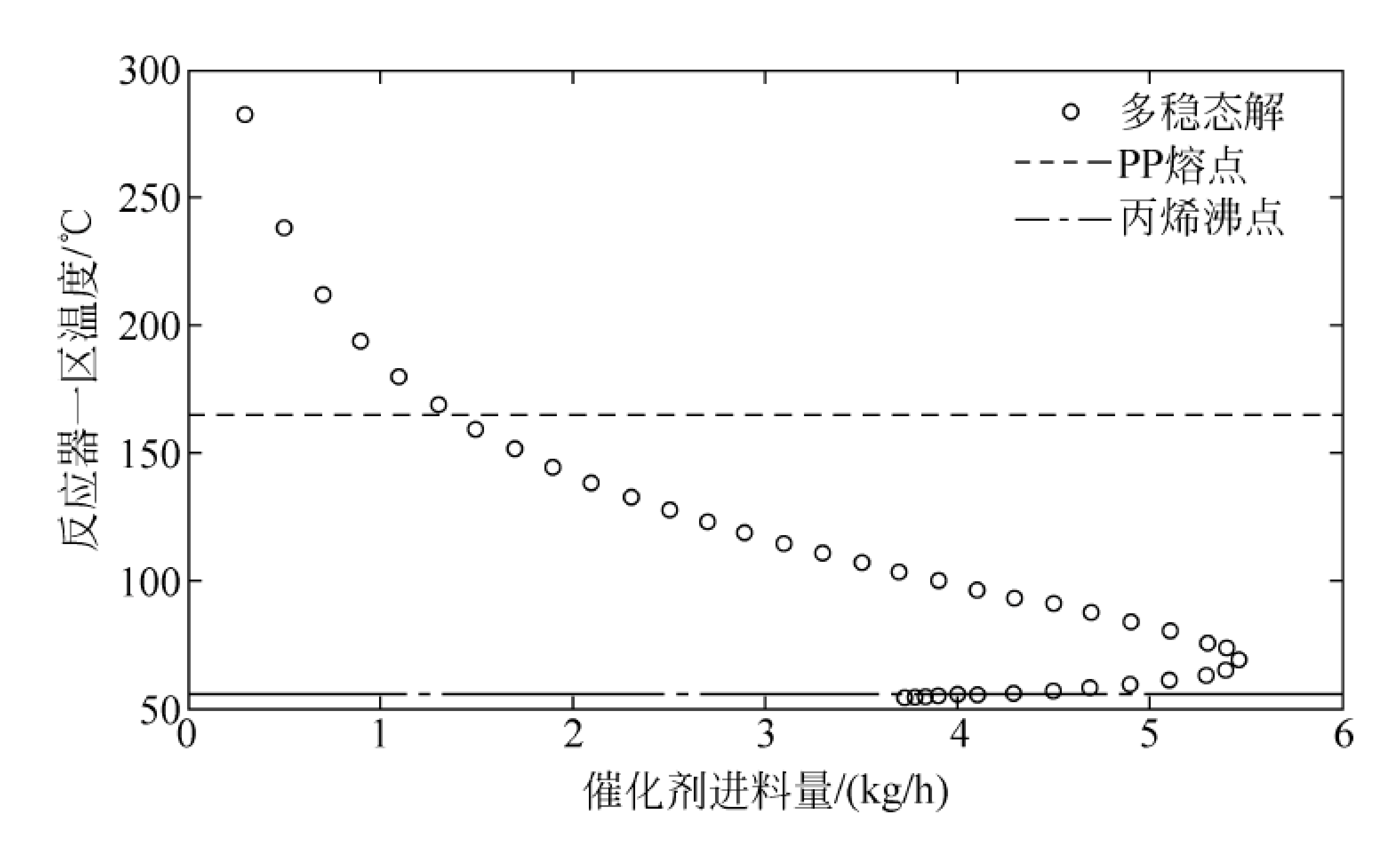


图7-6　CSTR1反应器温度的多稳态解

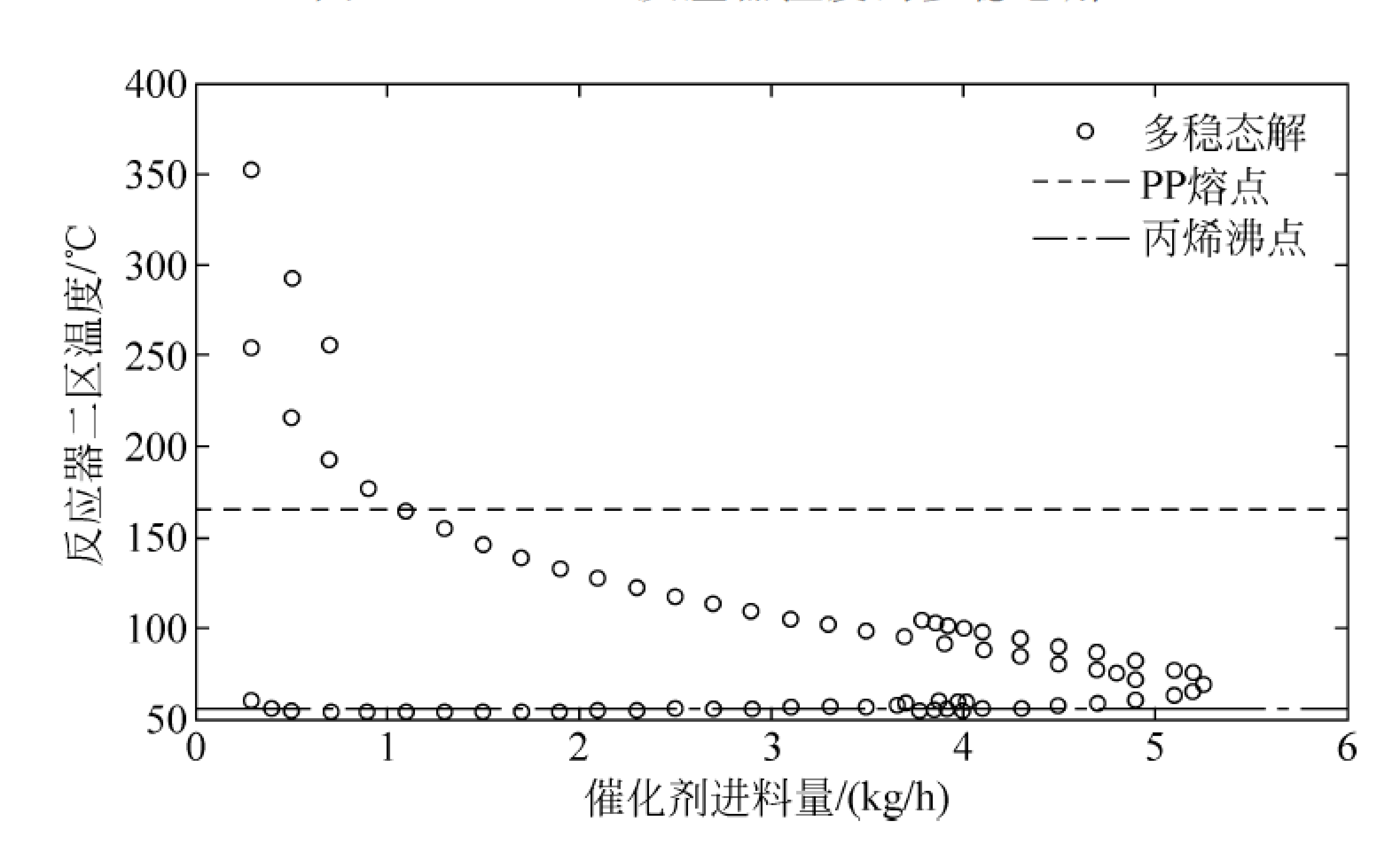


图7-7　CSTR2反应器温度的多稳态解

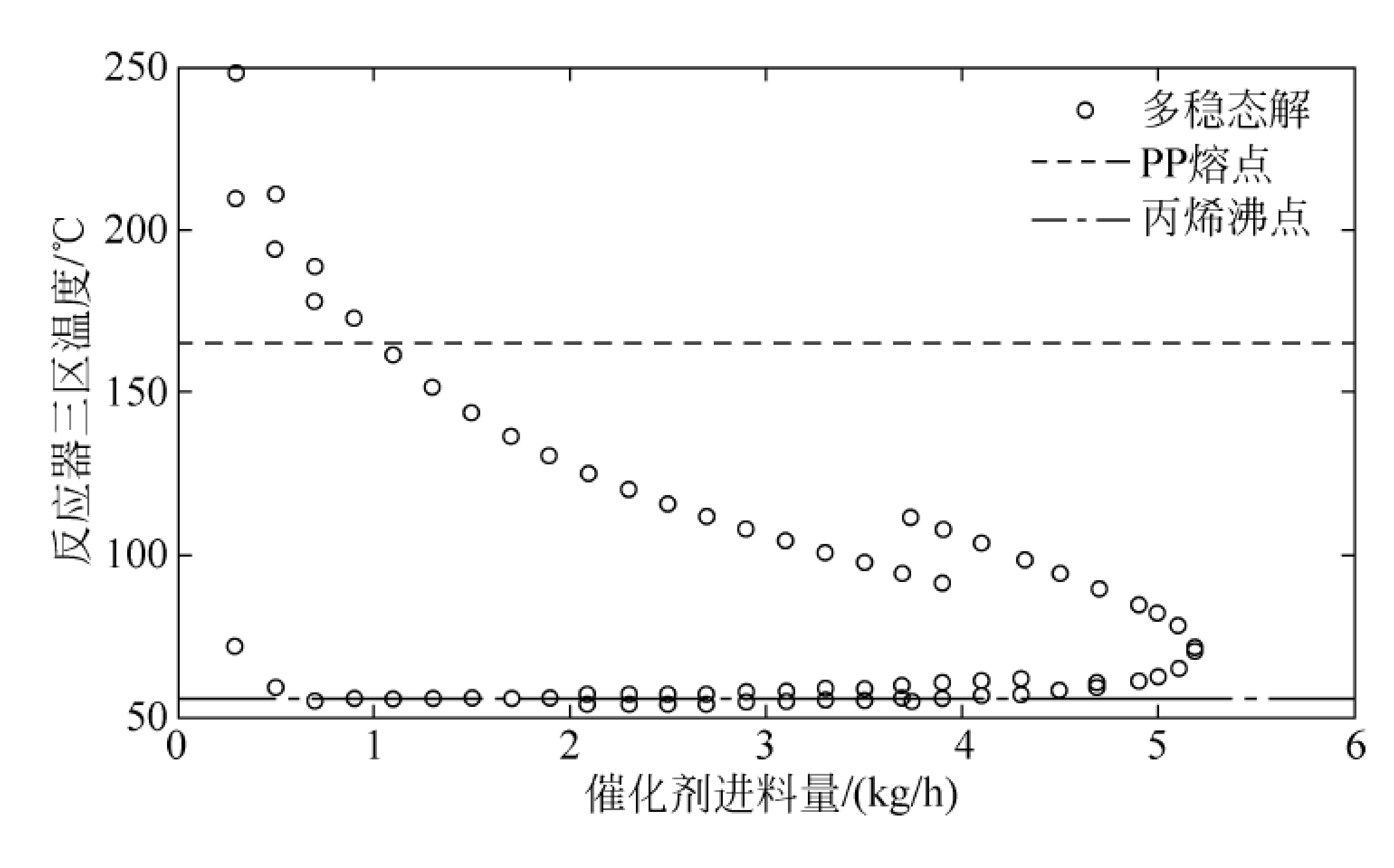


图7-8　CSTR3反应器温度的多稳态解

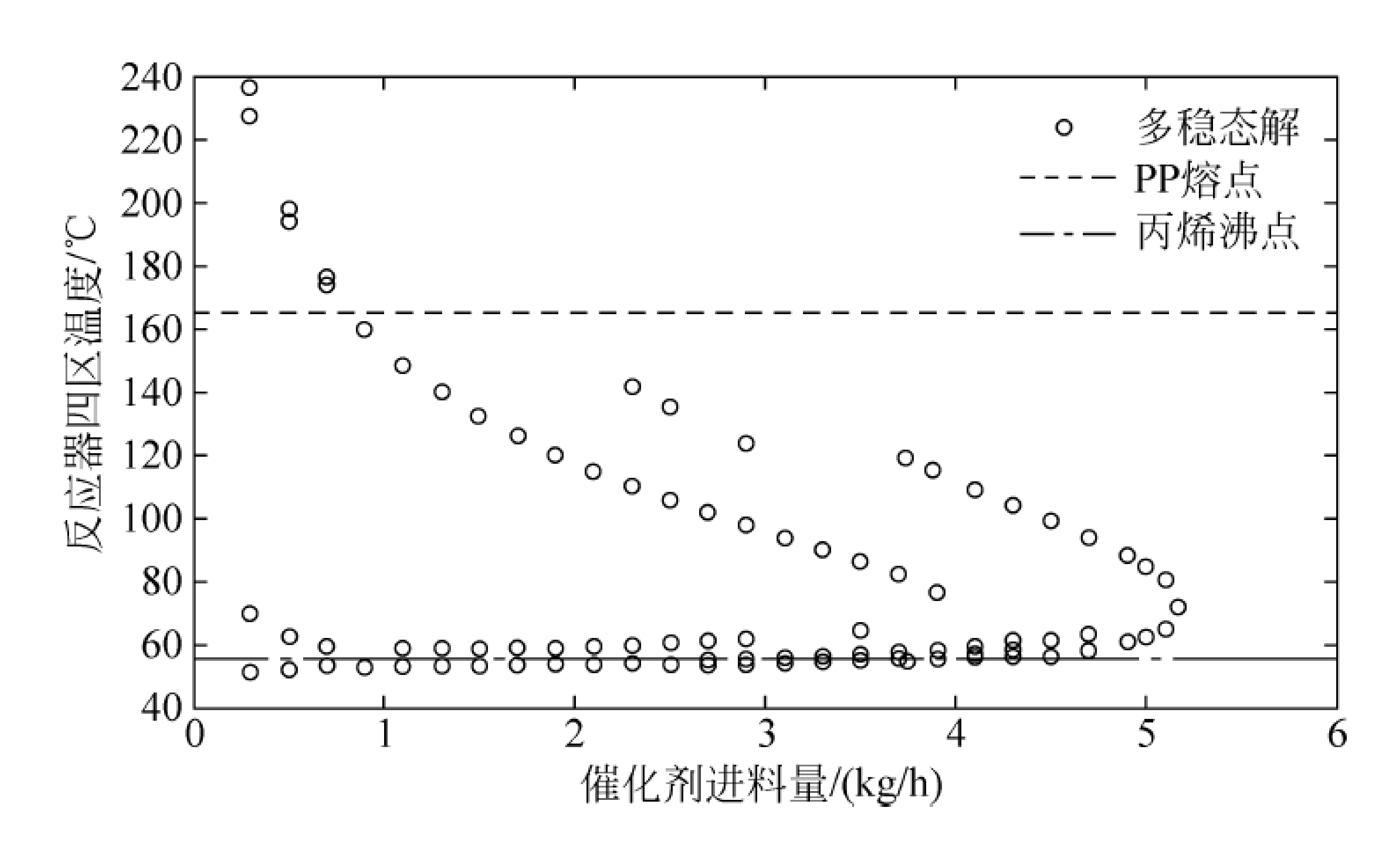


图 7-9　CSTR4 反应器温度的多稳态解

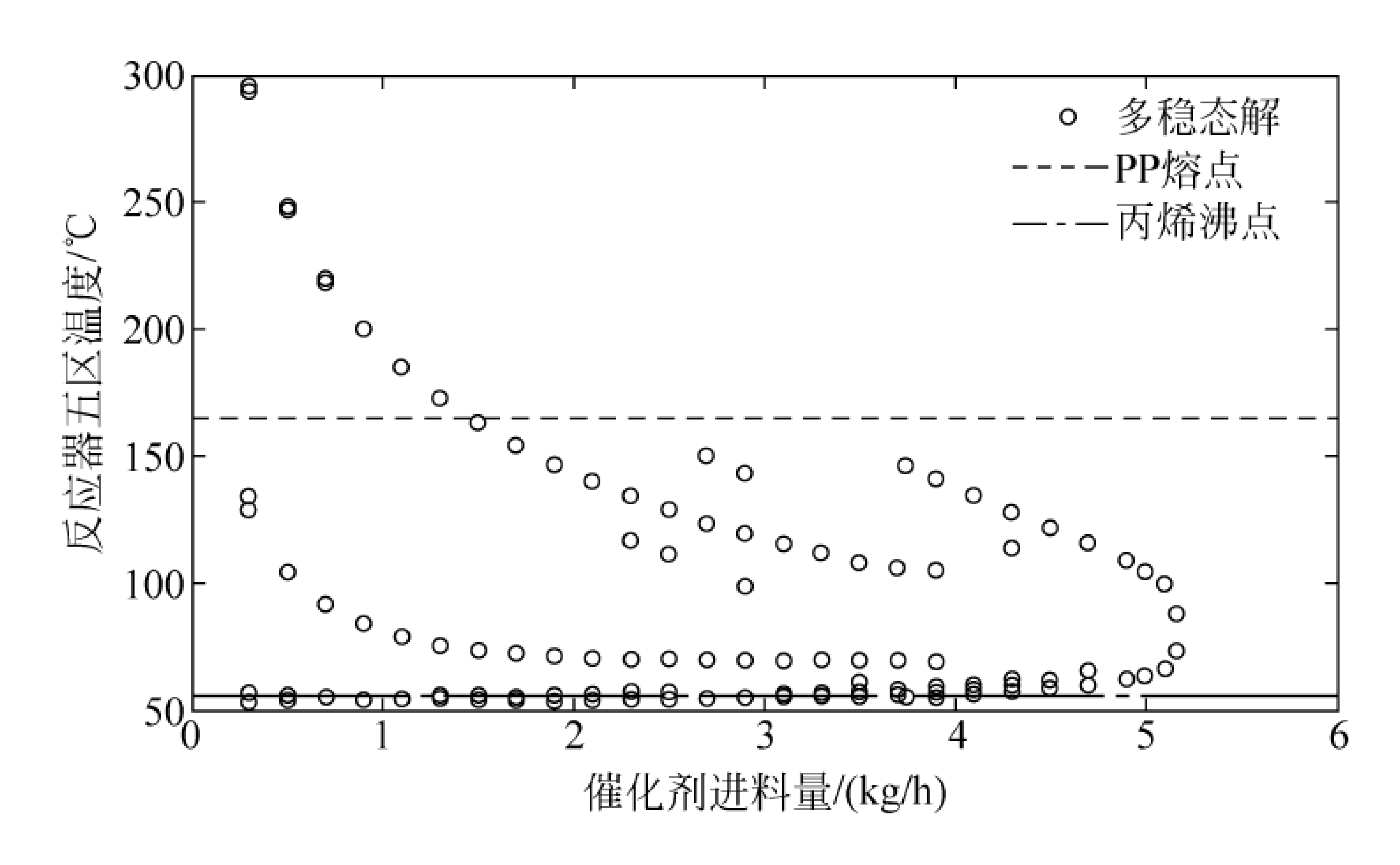


图 7-10　CSTR5 反应器温度的多稳态解

值得注意的是，通常气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器内只存在气相的丙烯单体，而 PP 则以固体粉料的形式存在。所以，只有反应温度在低于 PP 熔点且高于丙烯沸点的区间内的操作点才有实际意义。

从上述结果可以看出，气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器显示出丰富的多稳态解行为。也就是在有效温度范围内，同样的操作条件下系统有可能处于不同的稳定状态。本模拟中每个 CSTR 对应一个真实的反应区域，各个 CSTR 的多稳态特性也就是反映了各个真实反应器区域的多稳态特性。综合 5 个 CSTR 的多稳态特性结果可以看出，反应器一区的多稳态现象相对较为简单，在有效温度范围内，其多稳态曲线与经典的"S"形多稳态曲线下半段形式类似。从反应器一区开始，位于下游的反应区域多稳态特性复杂，其原因主要在于选取了反应器一区的催化剂进料量作为多稳态解曲线的分岔变量。上述多稳态图中，对

于反应器一区而言，进料只有催化剂进料量一个变量在变化，也就是图中相邻点的输入信息差异只有催化剂进料量。而单独考虑反应器二区，其进料是反应器一区的出口物料，一区催化剂进料量变化会导致一区出口物料多个变量变化，也就是反应器二区的多稳态图中，相邻点的输入信息差异为多个变量。所以，若是把各个 CSTR 看作是独立的部分来考虑，反应器一区反应温度的多稳态图是在一个输入变量变化下得到的曲线，而二区则是在多个输入变量变化下得到的曲线，因而具有更高的复杂性。这种输入变量变化的复杂性在下游的反应区域体现更为明显。

与上述多稳态解对应的 PP 产品的产量和性质，如反应器五区出口的 PP 流量、M_n、M_w 和 PDI 结果如图 7-11 至图 7-14。

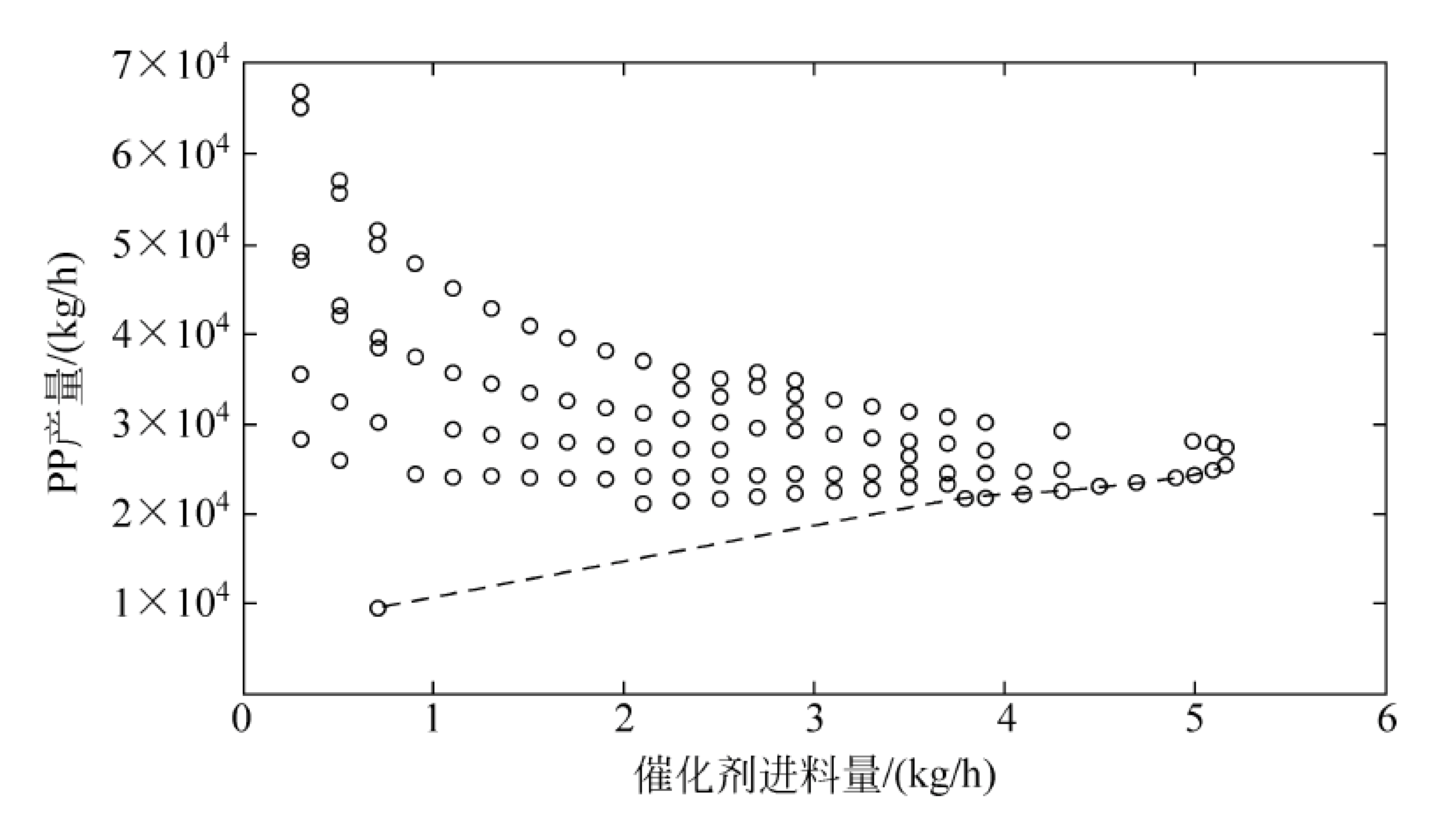


图 7-11　PP 产量的多稳态解

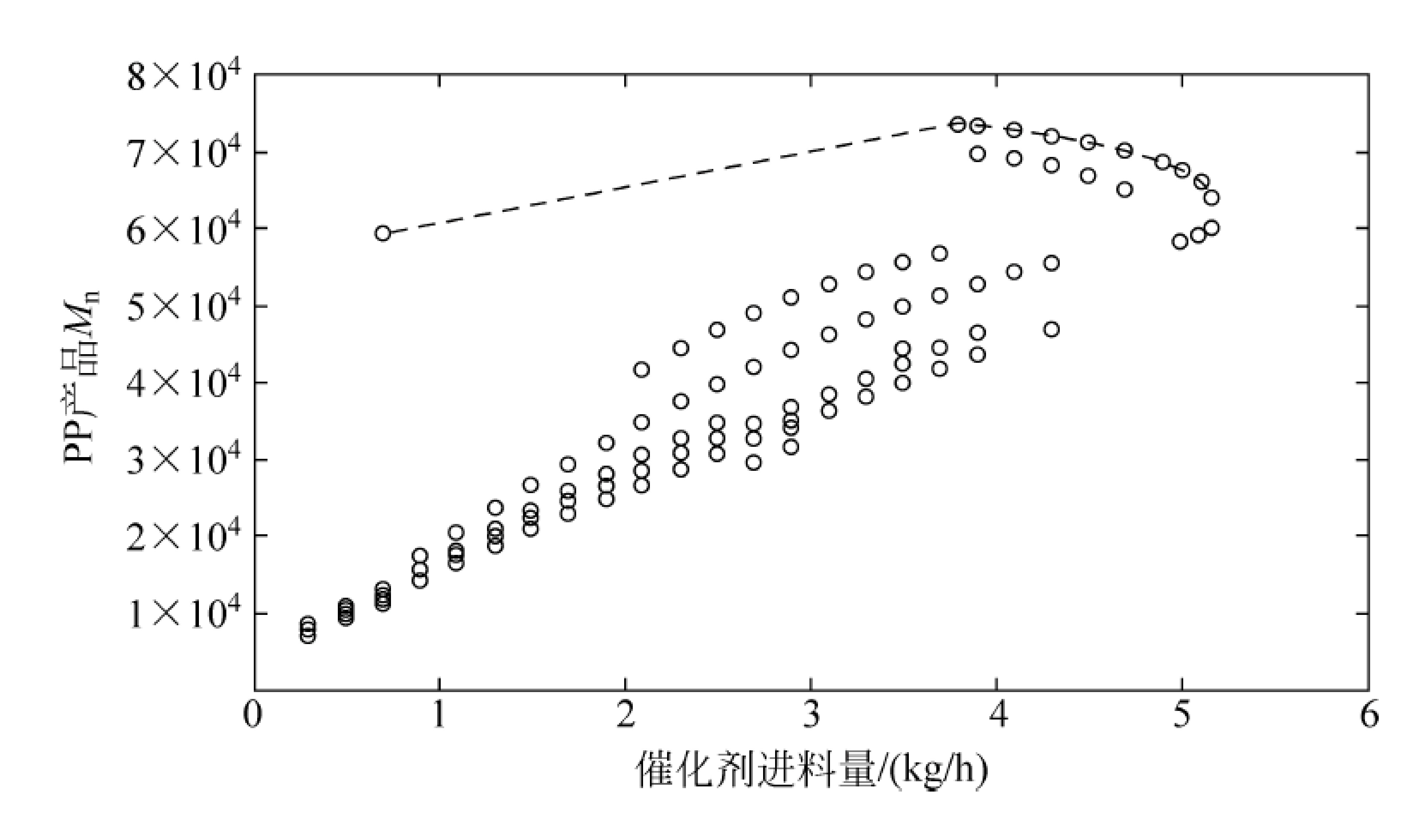


图 7-12　PP 产品 M_n 的多稳态解

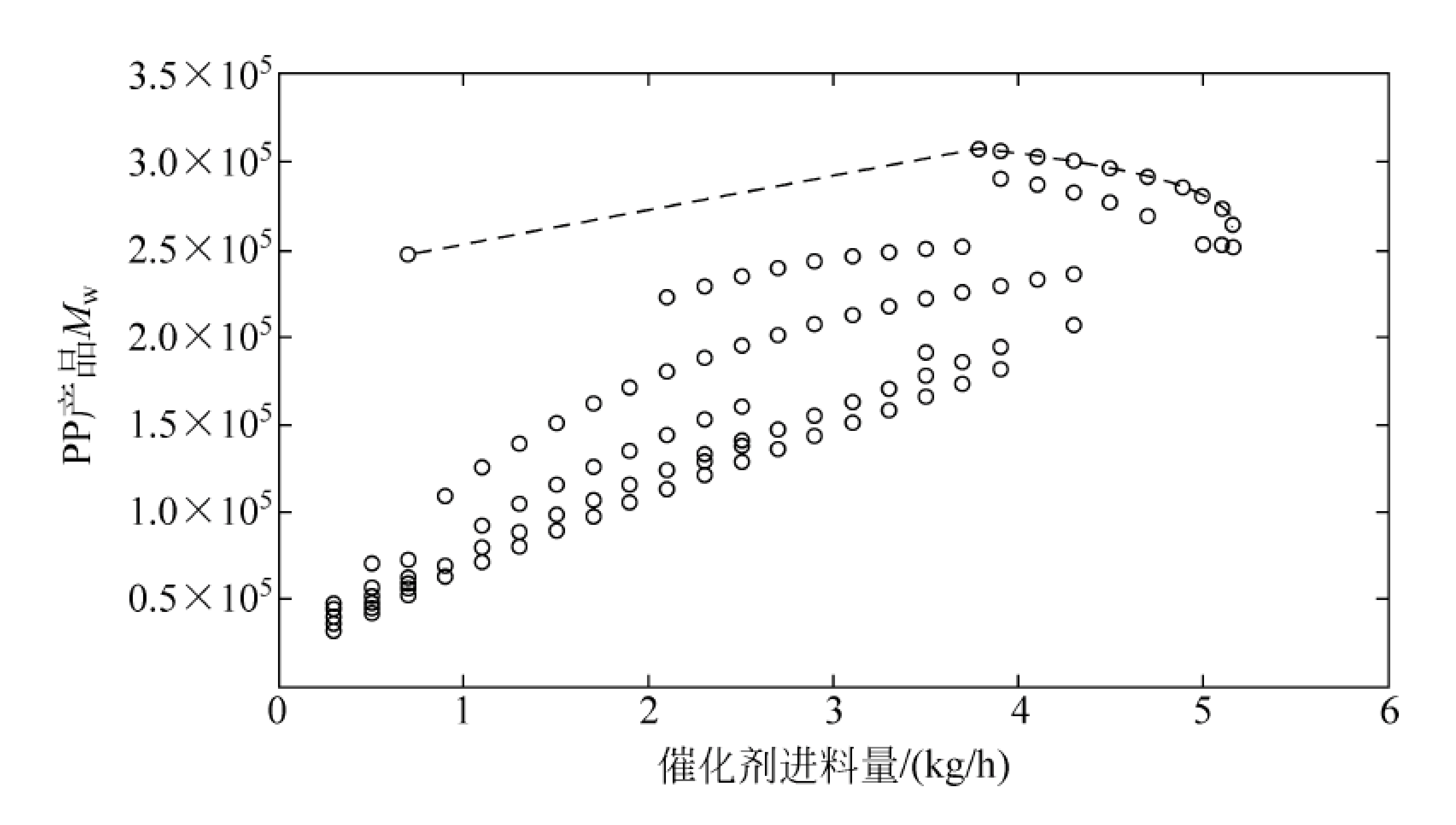


图 7-13　PP 产品 M_w 的多稳态解

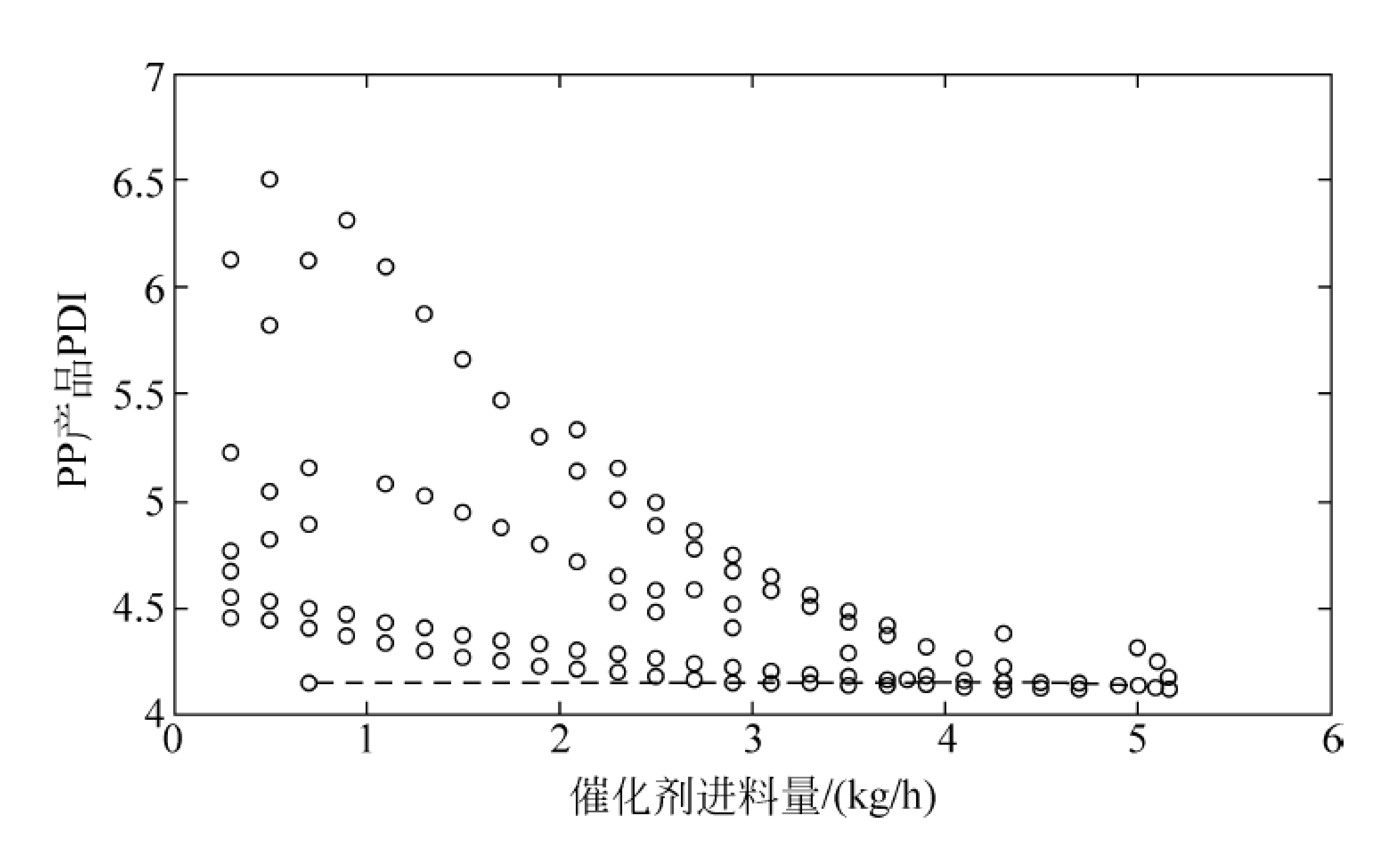


图 7-14　PP 产品 PDI 的多稳态解

图 7-11 至图 7-14 中，虚线连接的点对应反应器五区温度多稳态图底端线上的数据（三组工厂数据的操作点均处于该曲线上）。

可以看出，PP 产量变化的趋势与反应温度的区域基本对应。而 PP 产品的 M_n 和 M_w 两个平均分子量的指标，则基本上与反应温度的趋势相反，这也是因为链转移常数随温度升高而增大，链转移反应发生越多则使得长的聚合链越不易形成，也就使得平均分子量变低。虚线对应一段随着催化剂进料量增大，反应温度升高，但 PP 产品的 M_n 和 M_w 值却经历先升后降的过程。这是因为链增长反应的加快能增加产品平均分子量，而链转移反应的加快会减小产品的平均分子量，氢转移反应速率常数的活化能比链增长的大，根据阿伦尼乌斯公式可知随着温度升高氢转移速率常数的增加比链转移常数更快。而虚线对应的是温度最低的一段稳态点，刚开始的时候链增长反应导致平均分子量增加的作用占主导，而随着温度的升高，由于链转移常数的增加更快，其导致平均分子量减

小的作用渐渐成为主导，所以在 M_n、M_w 的多稳态虚线一段会有先增加后减小的现象。虚线对应 PDI 的一段变化则较为平缓，其余多稳态点则表现出较为复杂的多稳态特性。

通过软件模拟对多稳态曲线的求解可以看出，气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器中存在丰富的多稳态现象，且 PP 产品的产量和性质与多稳态解曲线的性态紧密相关。虽然较高的反应温度有利于提高 PP 产量，但从产品质量的角度，还需要根据具体牌号的产品性质要求来选择对应的操作点。此外，从本质安全的角度考虑，上述所有的操作点中同时包括了稳定和不稳定两类稳态操作点，进一步针对这些稳态解进行稳定性分析，在稳定的稳态操作点中筛选出具有较高经济效益的操作点十分必要。

7.3.2　稳定性分析及工况操作点范围识别

前文利用软件模拟法求解出了气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器的多稳态解，但是由于无法获取其数学模型，因此无法利用李雅谱诺夫方法进行稳定性分析，必须寻找其他方法进行稳定性分析。而气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器中越靠下游的反应区域其多稳态特性则越复杂，为了简化问题，只对重要的多稳态分支进行稳定性判断，并从中找出符合本质安全考虑的工况操作点范围。

对于单个 CSTR 中的丙烯聚合过程，在理想情况下其放热速率与温度呈指数型曲线关系，移热速率与温度呈线性关系，因此放热线与移热线可能有三个交点[13]，这正是体系出现多稳态现象的原因。上述三个交点分别对应高温稳定区、不稳定区和低温稳定区上的点。单个 CSTR 丙烯聚合多稳态的稳定性区域如图 7-15 所示。

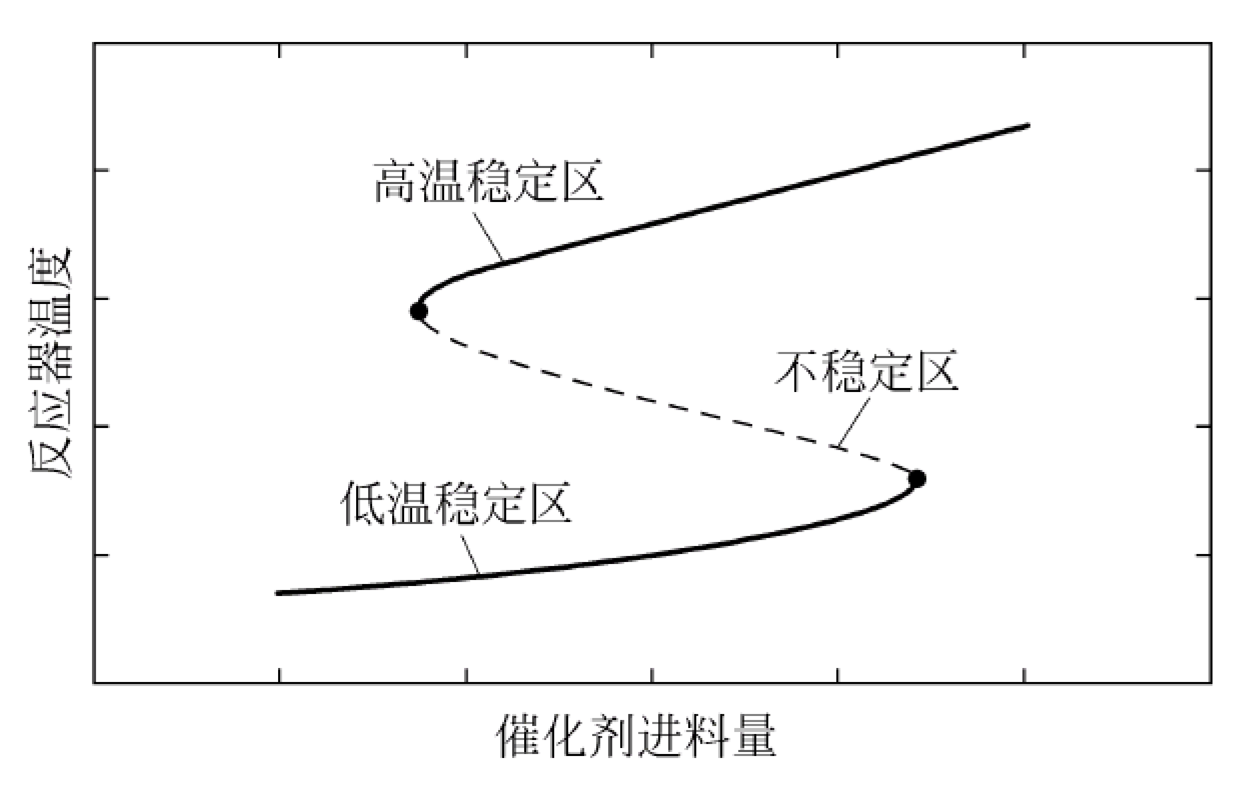


图 7-15　单个 CSTR 丙烯聚合多稳态的稳定性区域

也就是说，在单分岔变量变化的情况下，单个 CSTR 丙烯聚合反应温度的多稳态曲线呈“S”形，分为低温稳定区、不稳定区和高温稳定区三个区，这是后

续进行气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器各区域稳定性判断的基础。

这里将五个反应区域的稳定性分析问题解耦，逐一对各区域反应器的稳定性进行判断。对于系统而言，只有所有反应区域都处于稳定时，才能够保证系统的稳定。也就是从某个区域不稳定的稳态解出发，对应后续算出的反应器的稳态解都是不稳定的。所以，寻找符合本质安全考虑的工况操作点及其范围的流程为：首先，找出反应器一区稳定的稳态解；然后，找出对应该解的反应器二区的稳态解，并判断这些稳态解的稳定性；筛选出稳定的稳态解后，再找出这些稳定的稳态解对应下一区域的稳态解。如此循环直至找出所有反应区域内适合选作操作点的稳态解[14]。

首先，对反应器一区多稳态点的稳定性进行判断。由于不存在回流、返混等影响，反应器一区的多稳态特性实质上就是单个 CSTR 发生聚合反应的情况。对应前文求得的反应器一区的多稳态解图，容易知道在有效温度范围内，包括低温稳定区和不稳定区两段多稳态曲线。所以，反应器一区有效的稳定稳态解位于低温稳定区中丙烯沸点以上的曲线，如图 7-16 所示。

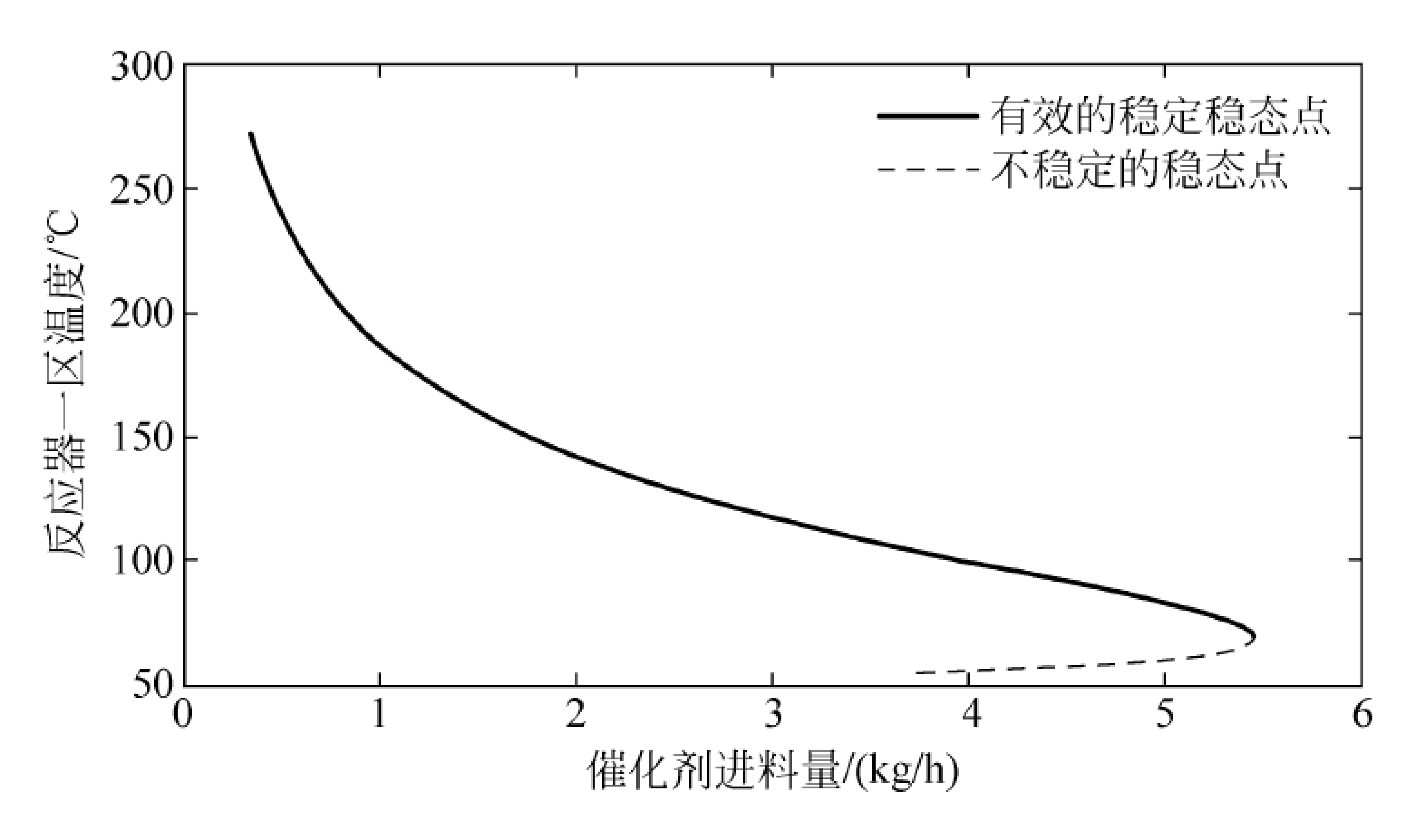
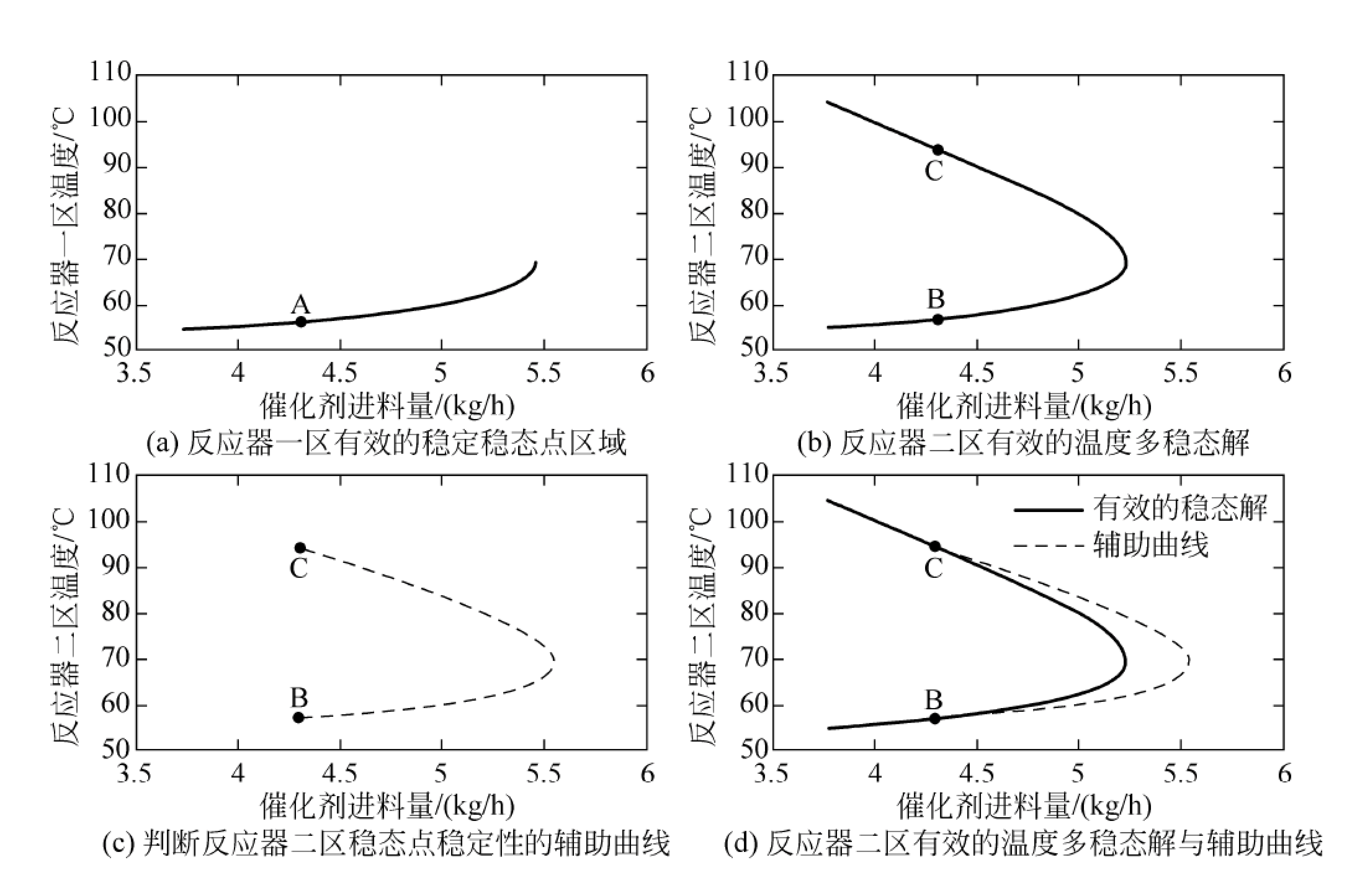


图 7-16　反应器一区有效的稳定稳态点区域

反应器二区的稳态解稳定性判断过程如图 7-17 所示。首先，从图 7-17(a)中反应器一区的有效稳定稳态点区域，可计算出对应这段区域的反应器二区的稳态解，如图 7-17(b)所示。例如，反应器一区处于操作点 A 时，反应器二区对应可能处于 B 点或 C 点的稳态操作点。从直观上看，这段多稳态解的形式与反应器一区的类似，但若把反应器二区当做一独立的 CSTR 来考虑，图 7-17(b)是在反应器二区进料多个变量变化下的多稳态曲线，并不符合前文所说单个 CSTR 在单分岔变量情况下的多稳态情况，因此并不适用于单个 CSTR 的稳定性判别方法。

为了判断这些稳态点的稳定性，需作出辅助曲线，即作出分岔变量只有进



(a) 反应器一区有效的稳定稳态点区域　(b) 反应器二区有效的温度多稳态解

(c) 判断反应器二区稳态点稳定性的辅助曲线　(d) 反应器二区有效的温度多稳态解与辅助曲线

图 7-17　反应器二区稳态点稳定性判断过程

入反应器二区的催化剂流量情况下反应器二区的多稳态图。把反应器二区当作一独立单元考虑，选取有效稳态解上某一个稳态点，如 B 点，B 点对应一系列反应器二区的进料信息（即反应器一区 A 点对应的出口物料），固定 B 点的所有其他进料信息不变，只改变进入反应器二区的催化剂流量，如此方可获得单分岔变量下的多稳态图，如图 7-17（c）所示。

从 B 点作出的辅助曲线满足前文描述的单个 CSTR 丙烯聚合在单分岔变量下的多稳态曲线，即可判断该辅助曲线靠下的分支为低温稳定区，靠上的分支为不稳定区。原曲线上的每个点都可衍生出这样的辅助曲线，可以看出，位于原曲线以下分支上的操作点都处于单个 CSTR 稳态特性曲线的低温稳定分支上，而上面分支的点都处于不稳定分支上，因此可以判断，反应器二区的有效稳定曲线中，下面分支是稳定的稳态点，而上面分支是不稳定的稳态点。该结论与反应器一区的类似，通过类似的分析，可找出各反应区域有效的稳定稳态点。反应器二区、三区、四区、五区有效的稳定稳态点区域如图 7-18 至图 7-21 所示。

以上各图所示稳定稳态点区域中，并不包含反应器五区的稳态点拐点附近的数据。这是因为反应器四区多稳态曲线的拐点对应的催化剂进料量比五区的拐点处更小，也就是说，在五区拐点对应的催化剂进料量下，在有效温度范围反应器四区不存在稳态解，因此，不可能获得五区的稳态解。

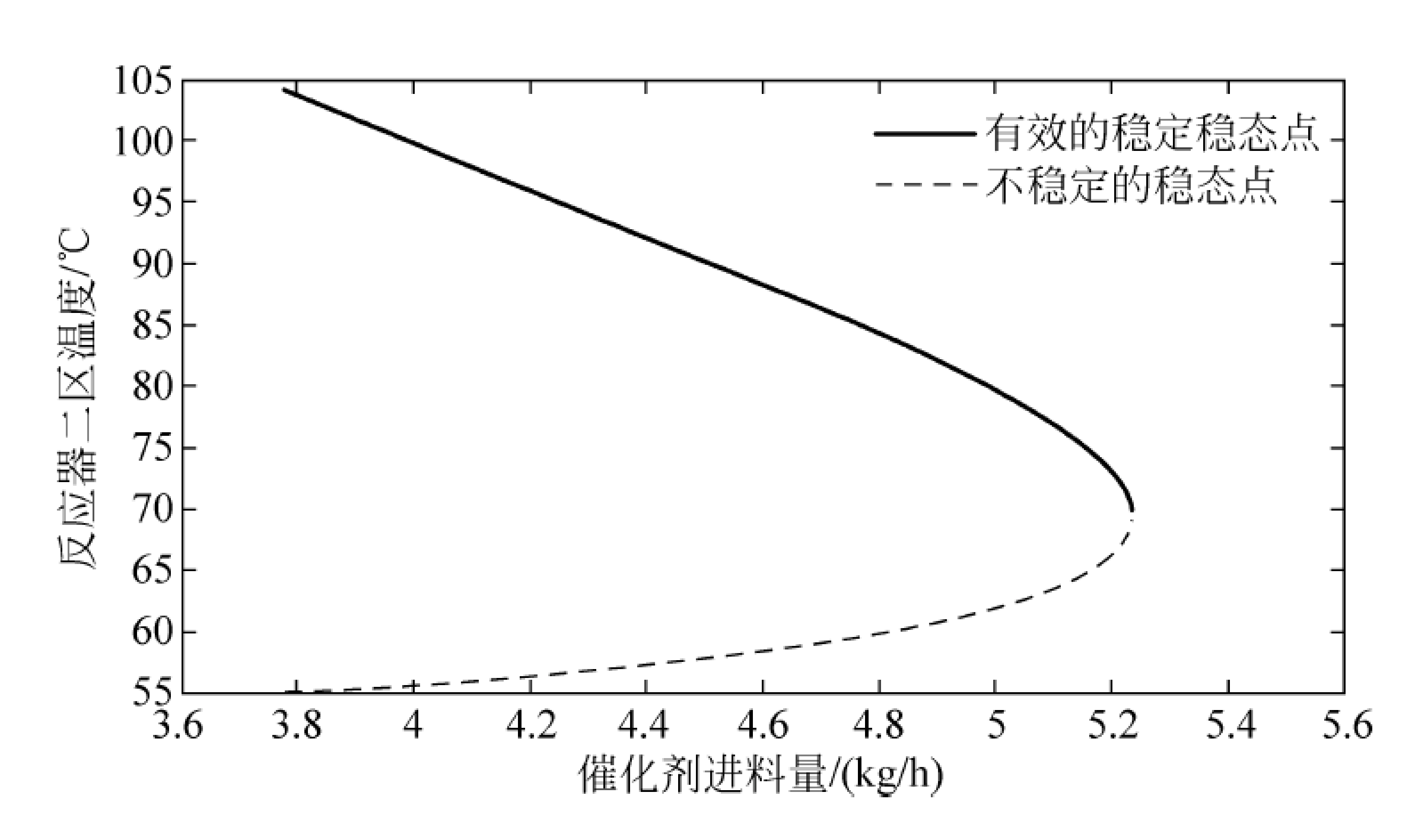


图 7-18　反应器二区有效的稳定稳态点区域

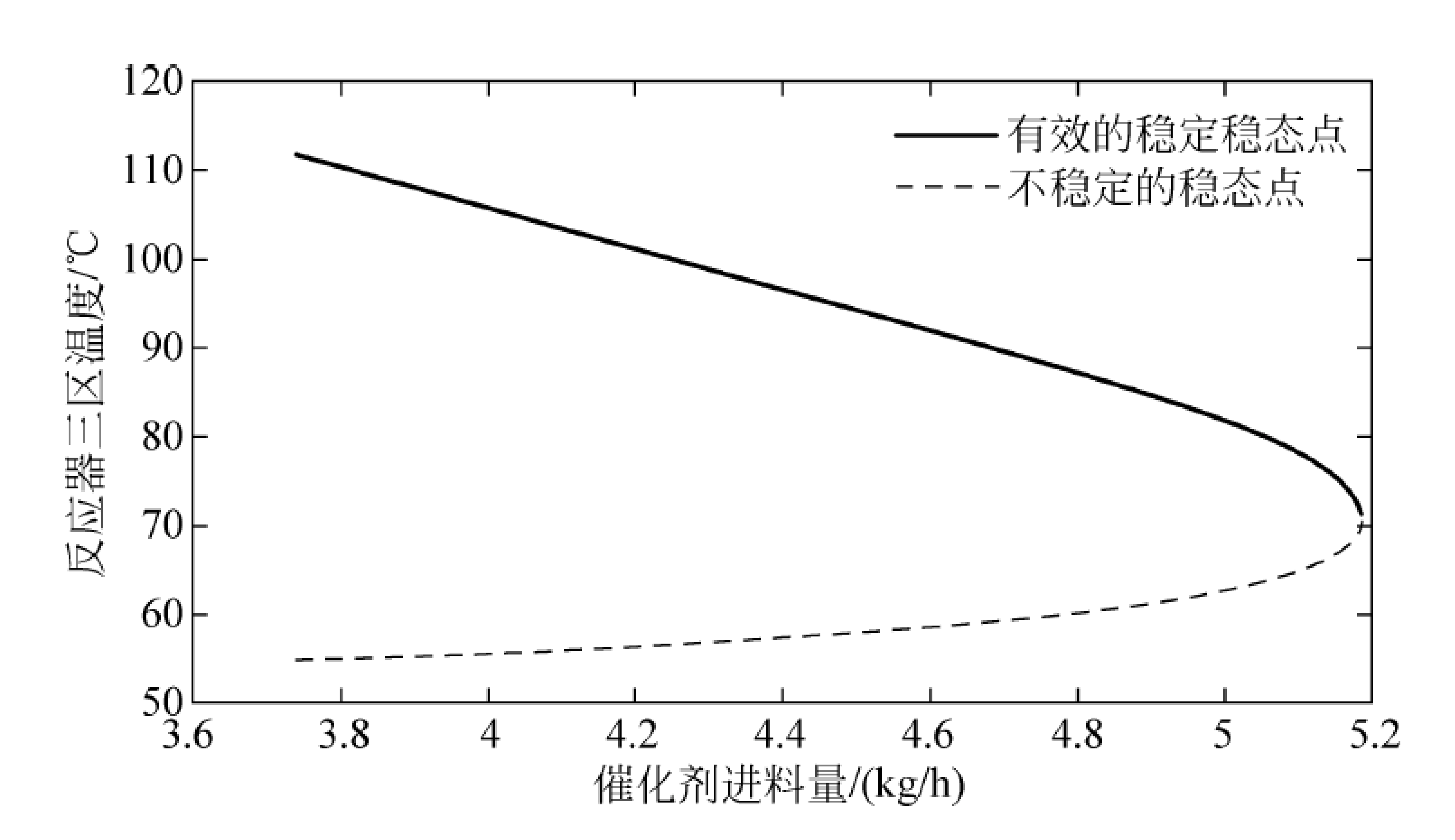


图 7-19　反应器三区有效的稳定稳态点区域

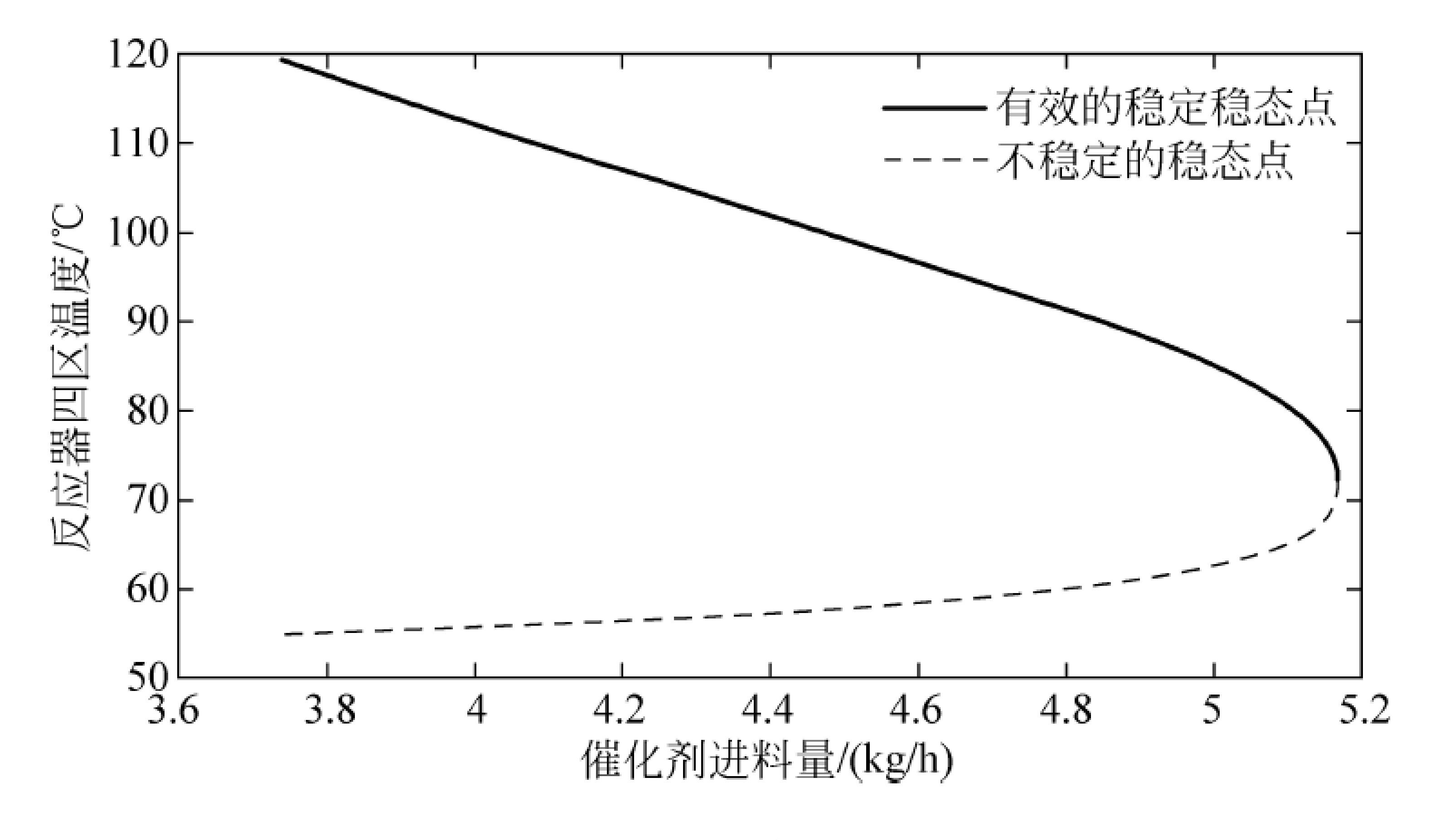


图 7-20　反应器四区有效的稳定稳态点区域

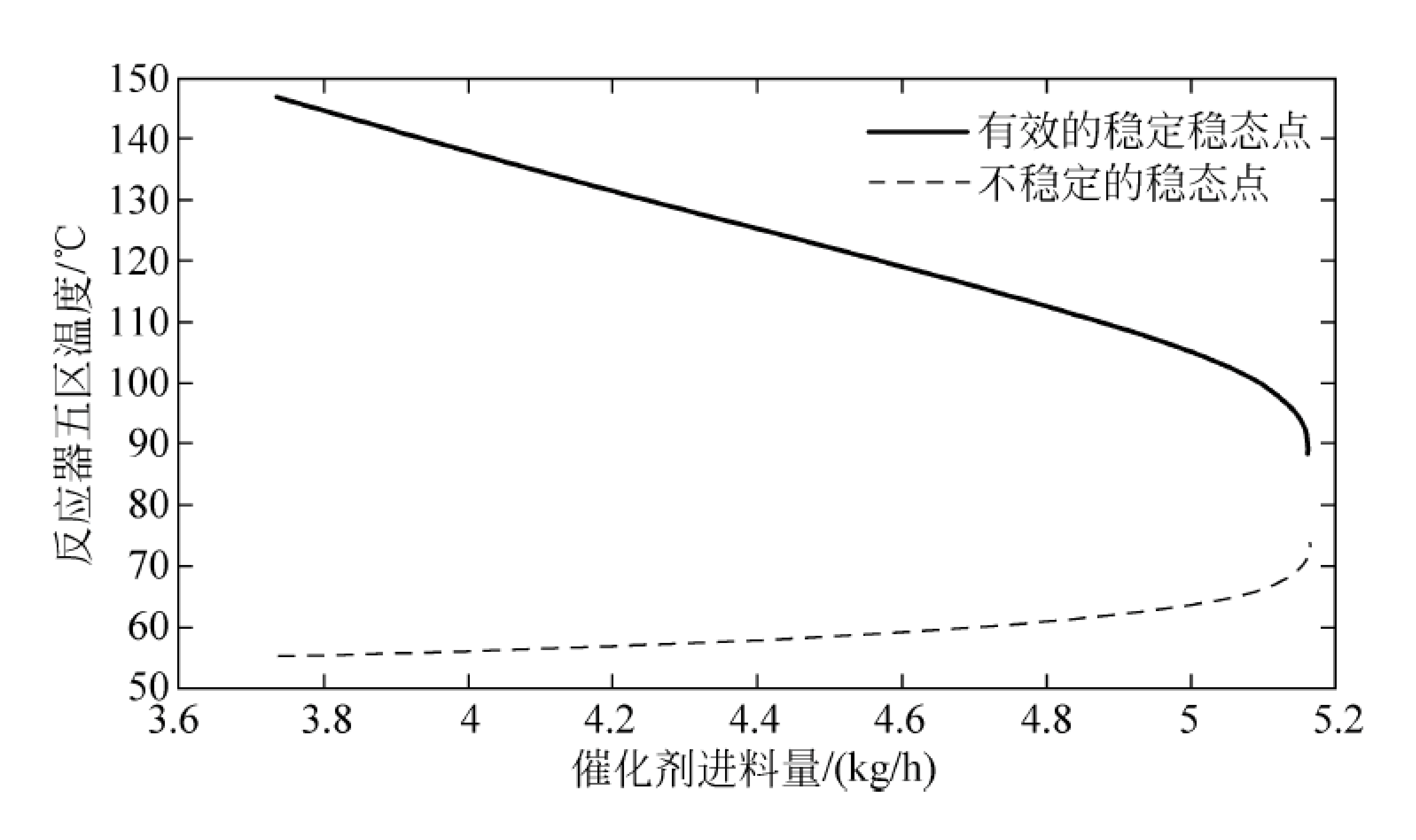


图 7-21　反应器五区有效的稳定稳态点区域

汇总反应器五个区域有效的稳定稳态点，如图 7-22 所示。

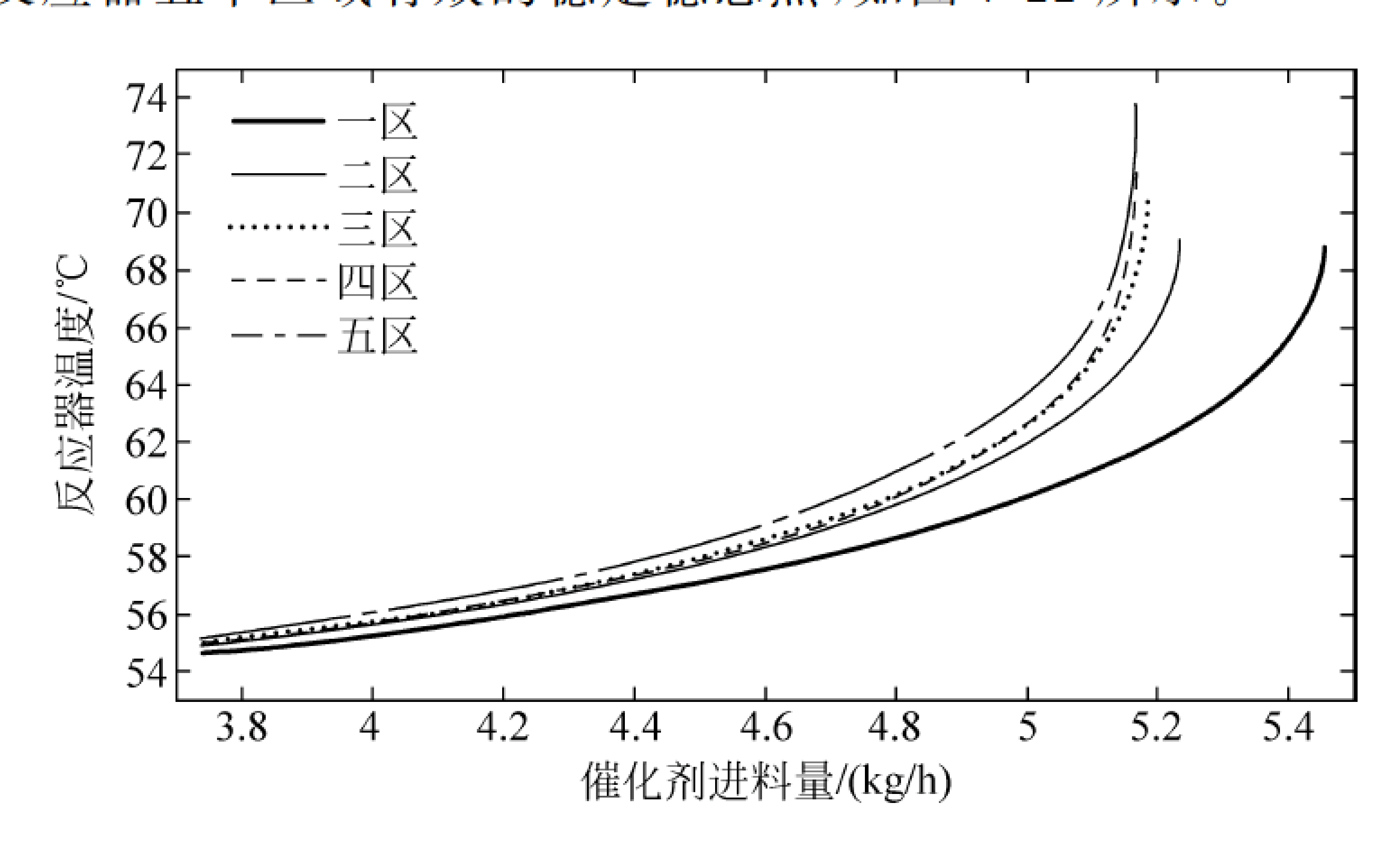


图 7-22　反应器五个区域的有效稳定稳态点汇总

可以看出，各区域有效的稳定稳态点的基本趋势是，越靠后的反应区域，其反应温度越高，有效的稳定稳态点的区间越窄（拐点越靠左）。但这只是一个大致的趋势，在工业实际中，会受到其他操作条件的影响。能够保证系统稳定性的操作条件必须同时使得五个反应区域都处于稳定，因此，最终适合选作操作点的稳态点，应该是各反应区域的有效稳定稳态点范围的交集。又因为正常操作的温度需要满足高于丙烯沸点且低于 PP 熔点的范围，可知只有处于图 7-23 的虚线方框内的有效稳定稳态点才适合选作操作点。图 7-23 中，上端虚线为 PP 熔点，下端虚线为丙烯沸点，左端虚线对应的催化剂进料量为 5 个反应区域的有效稳定稳态点与丙烯沸点线交点中最大的值，右端虚线则是 5 个反应区域稳态解拐点对应催化剂进料量的最小值，需要综合考虑 5 个反应区域的多稳态解，才能最终确定该范围。

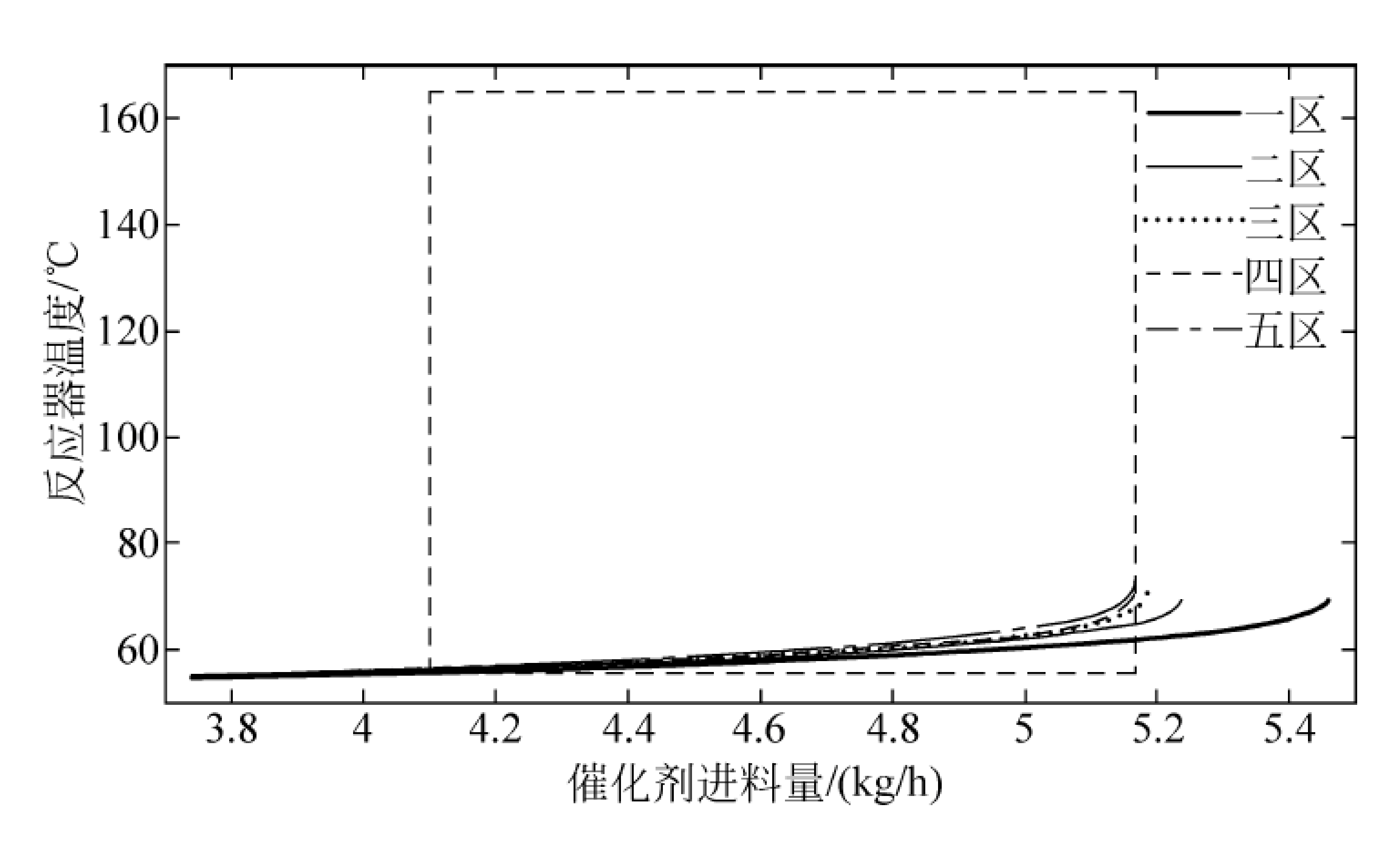


图 7-23　有效稳定稳态点中的工况点区域

至此，已找出在催化剂进料量变化下，各反应区域符合本质安全的工况操作点范围，将这些稳态点标记于各反应区域温度多稳态图中，如图 7-24 至图 7-28 所示。

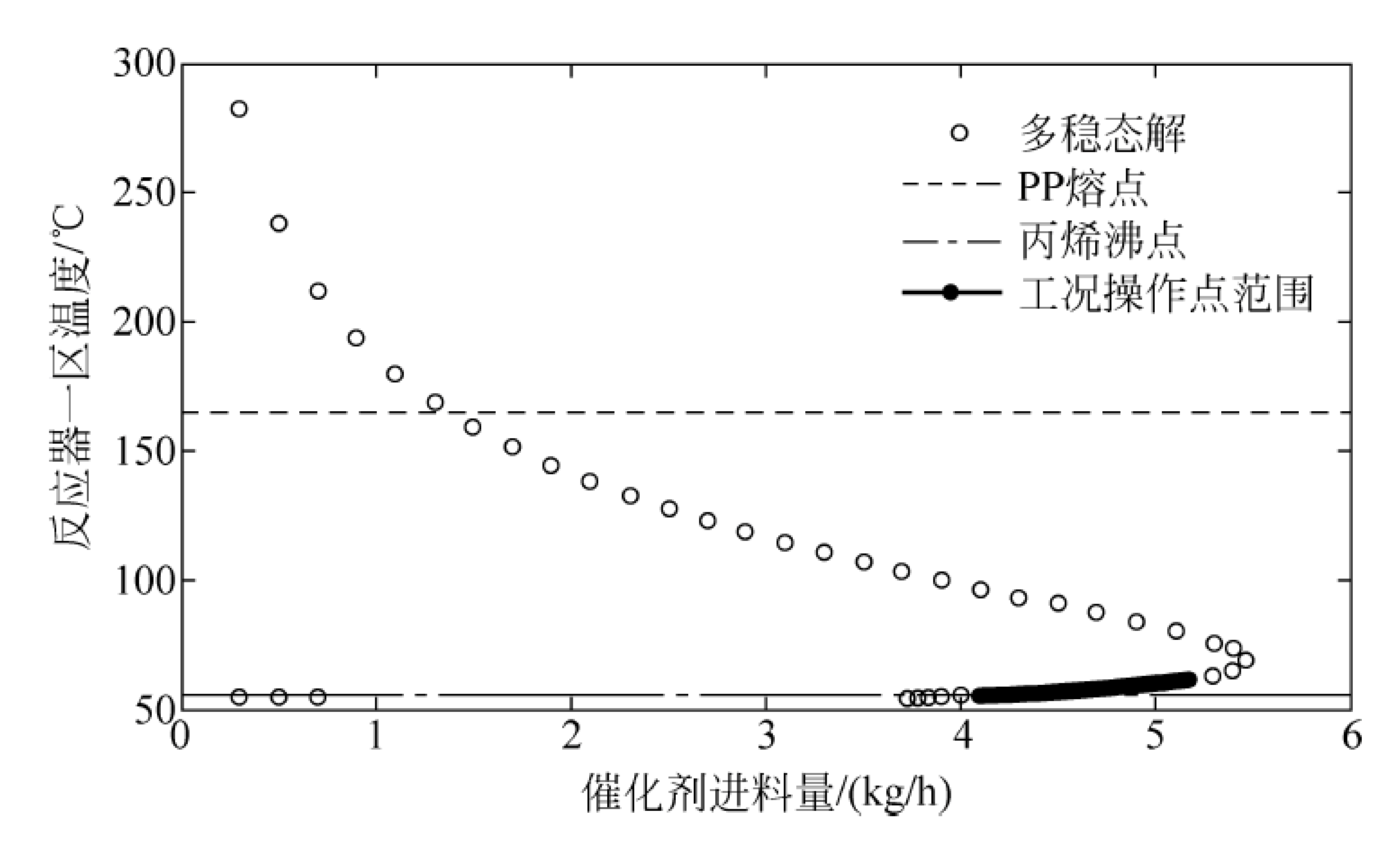


图 7-24　反应器一区温度工况操作点区域

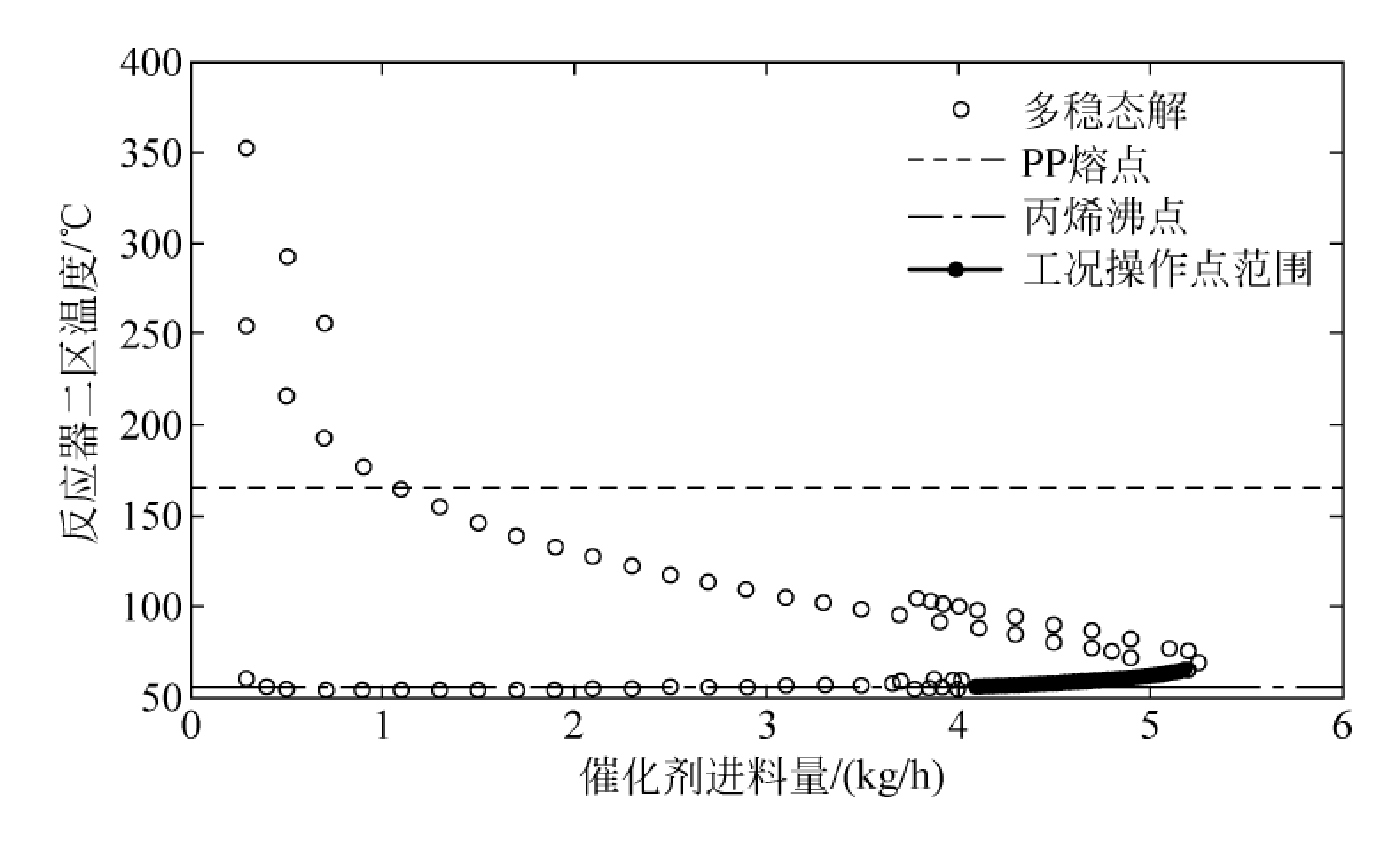


图 7-25　反应器二区温度工况操作点区域

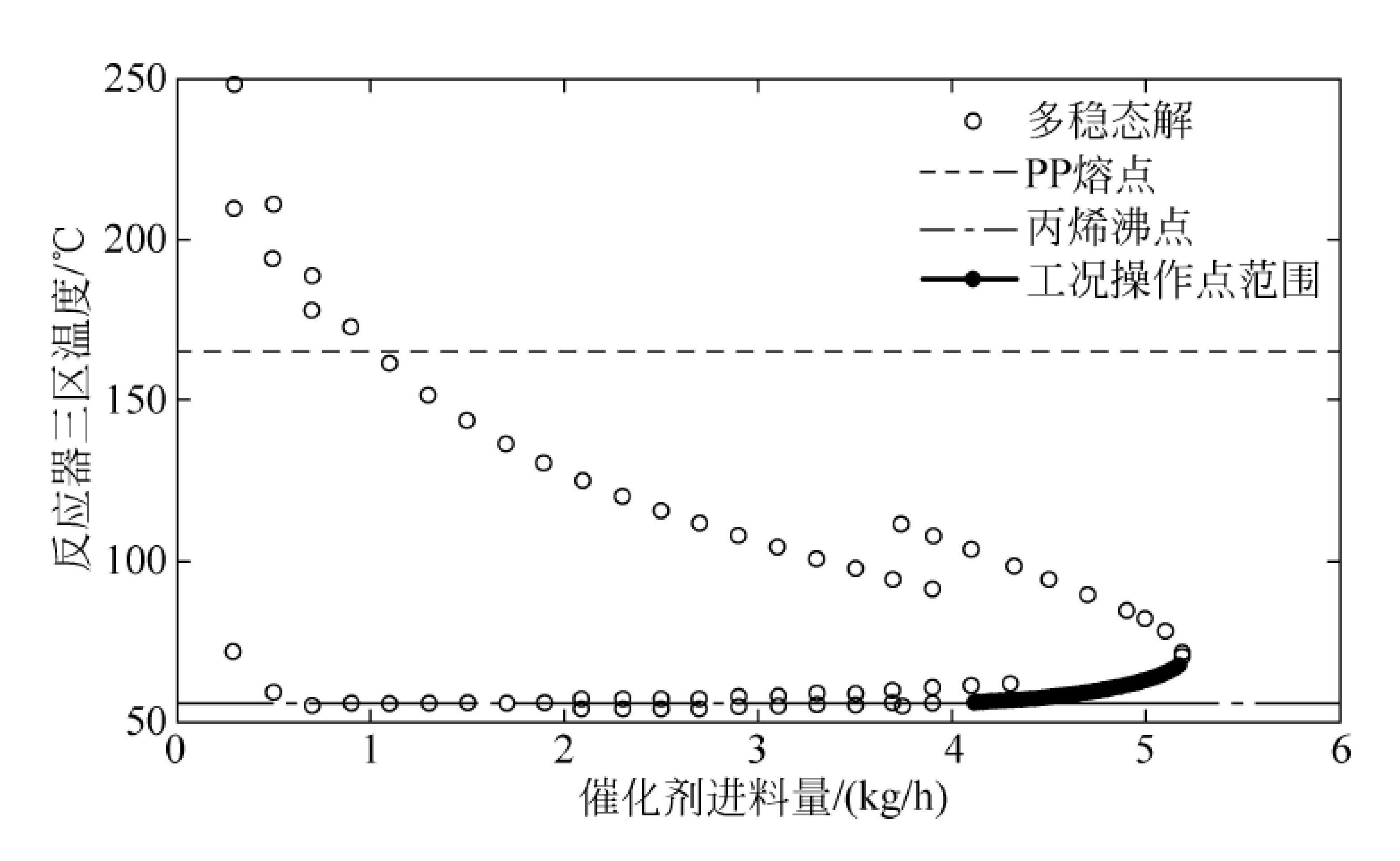


图 7-26　反应器三区温度工况操作点区域

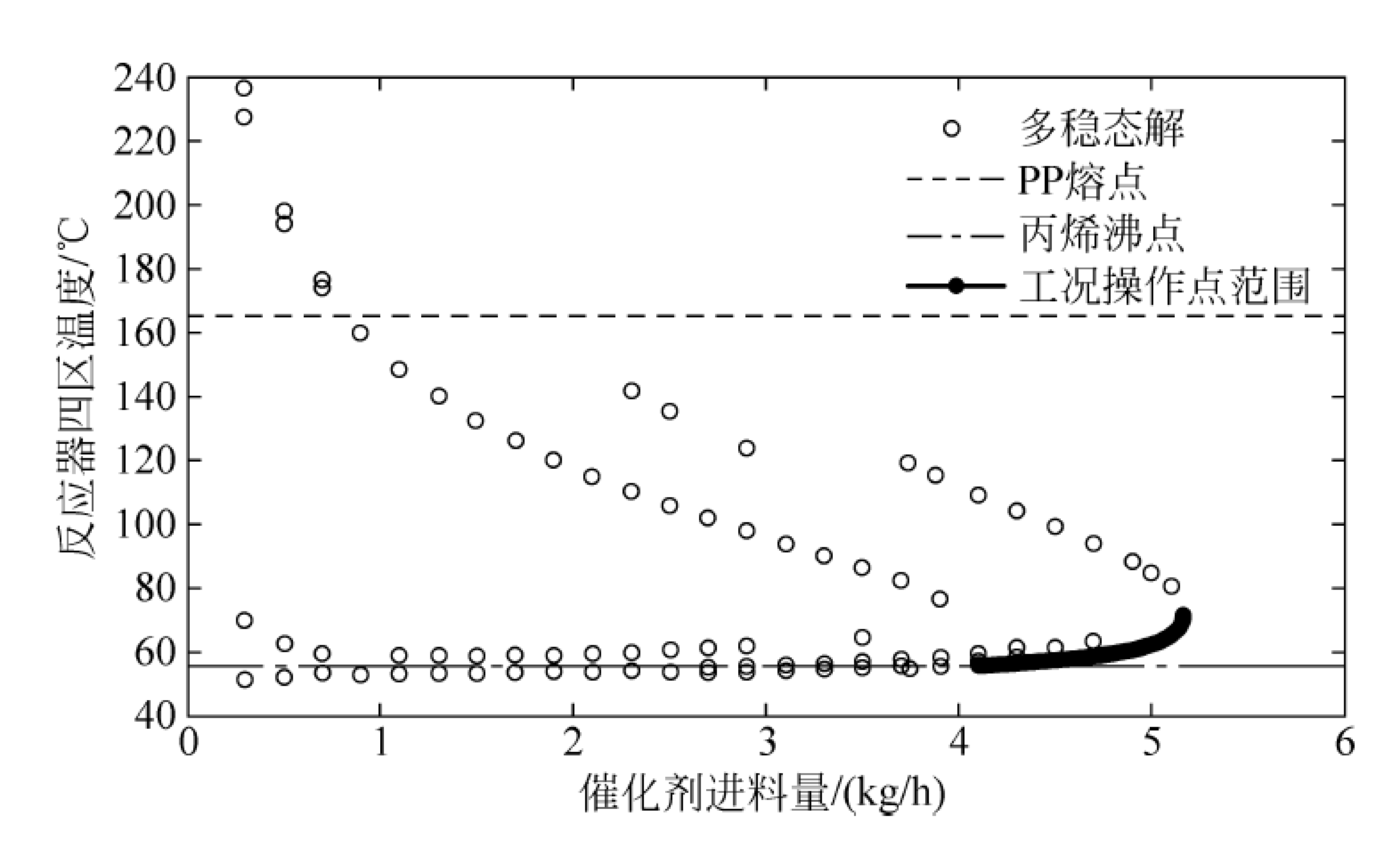


图 7-27　反应器四区温度工况操作点区域

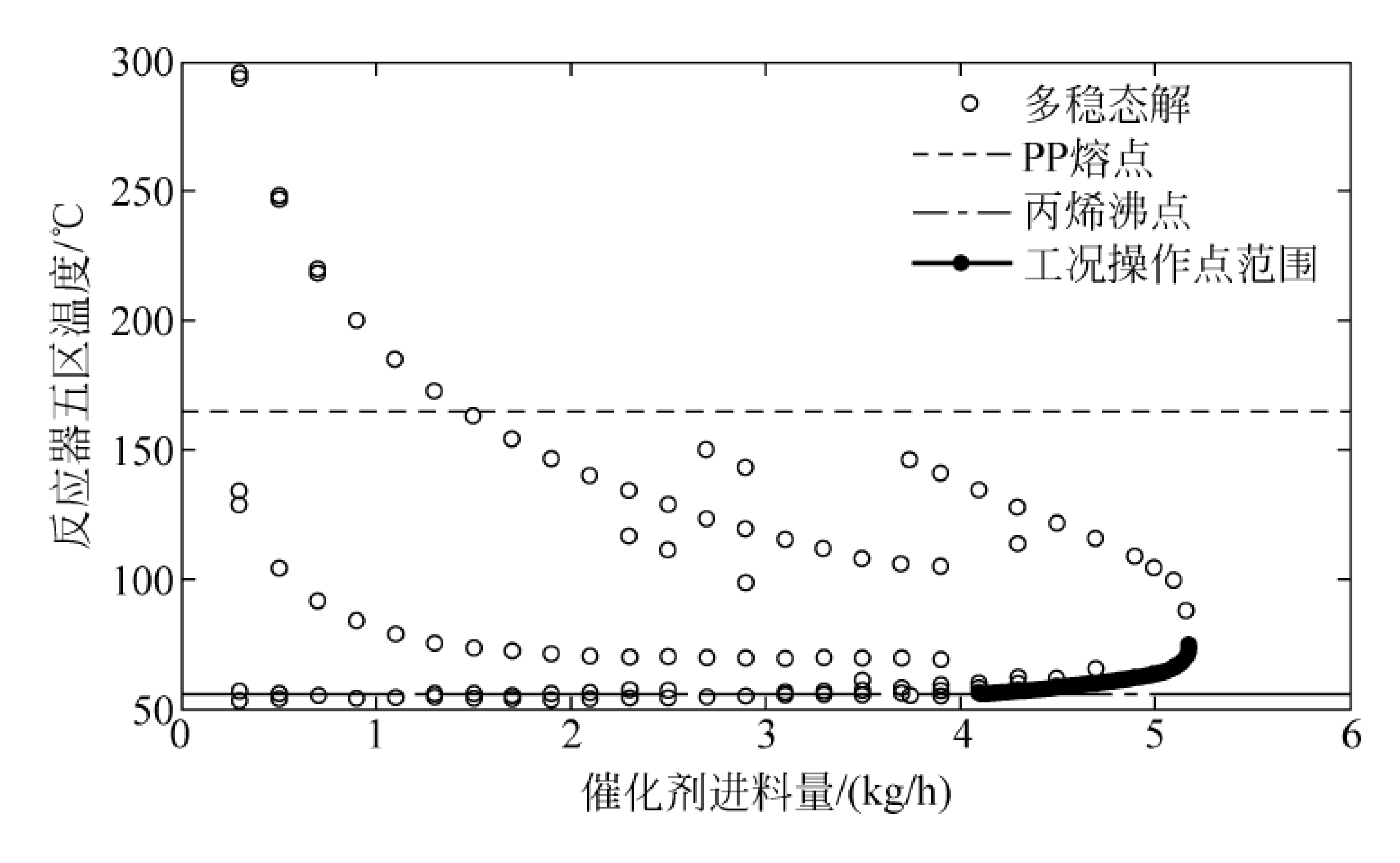


图 7-28　反应器五区温度工况操作点区域

可以看出，虽然各反应区域的多稳态特性复杂程度不同，但最后选择的工况操作点范围基本重合，均为位于低温稳定区靠近拐点的操作点曲线。通过与工厂操作数据的对比，发现目前的操作点恰位于具有良好稳定性的曲线上。

在工厂实际操作中，发现反应器一区的温度波动比其他区域更大。一个原因是催化剂只从反应器一区加入，催化剂的加入造成温度的波动。除此之外，这也可能与各反应区域的多稳态特性有关。反应器一区的多稳态现象虽然简单，但其不同稳定性区域的稳态点距离较远。后续反应区域的多稳态特性则较为复杂，从多稳态的散点图可以看出，在工况操作点曲线段之上有一条或多条十分靠近的稳态点曲线。当系统受到外界微小扰动的情况下，操作点容易出现从一个稳定性区域跃迁至另一曲线上的危险情况。该种情况对于反应器一区的影响较大，而对于后续的反应器则可能是非常靠近的两段曲线之间变化，因而相较反应器一区体现为较为温和的温度波动。

另外，将对应上述操作点的最终 PP 产量和产品性质也标于多稳态图上，如图 7-29 至图 7-32 所示。

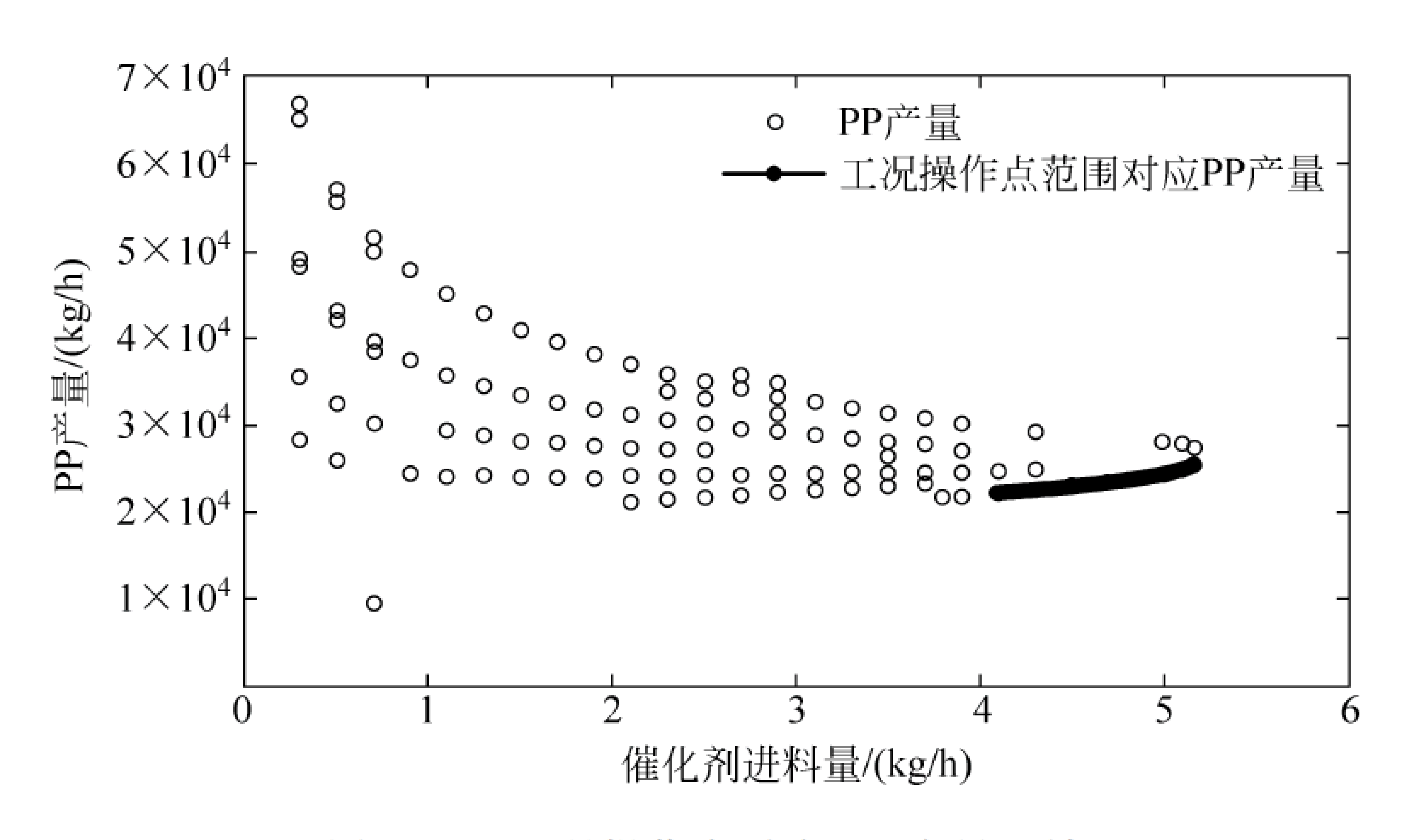


图 7-29　工况操作点对应 PP 产量区域

选择操作点时，可参考上述多稳态图，根据产品牌号的要求选择合适的操作点。需要注意的是，虽然上述给出的操作点范围都是稳定的稳态点，但选取工况点时仍应避免十分靠近拐点处，否则在突然波动下操作点容易往高温稳定区方向跳转，温度失控。此外，由于上述多稳态图都是固定其他操作参数只改变催化剂进料量的情况下得到的，若通过上述分析得到操作点范围对应的产品性质未能符合要求，则可通过改变其他操作条件从而改变分岔变量为催化剂进料量时的多稳态曲线，进而使得操作点范围对应合适的产品性质。

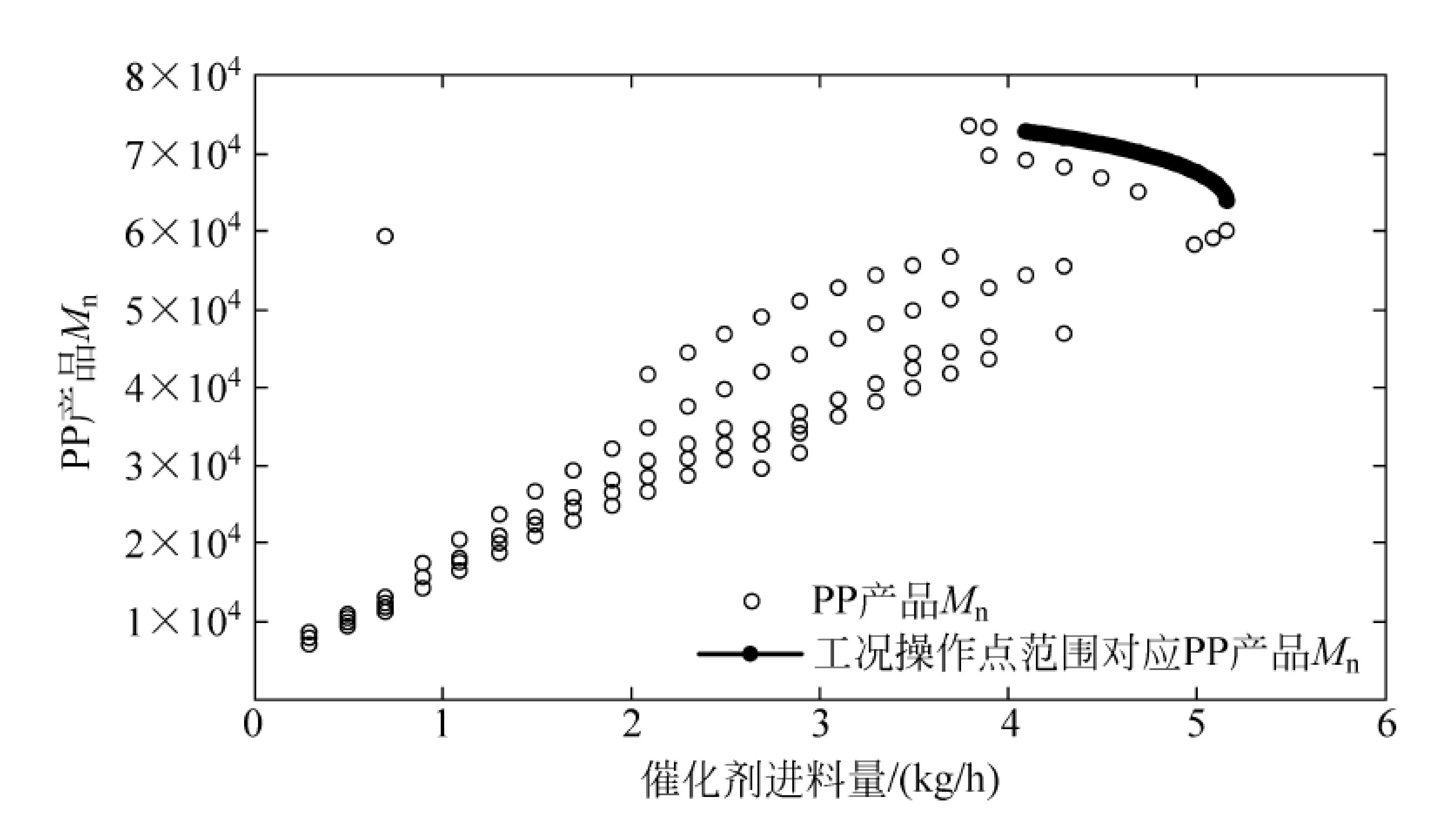


图 7-30　工况操作点对应 PP 产品 M_n 区域

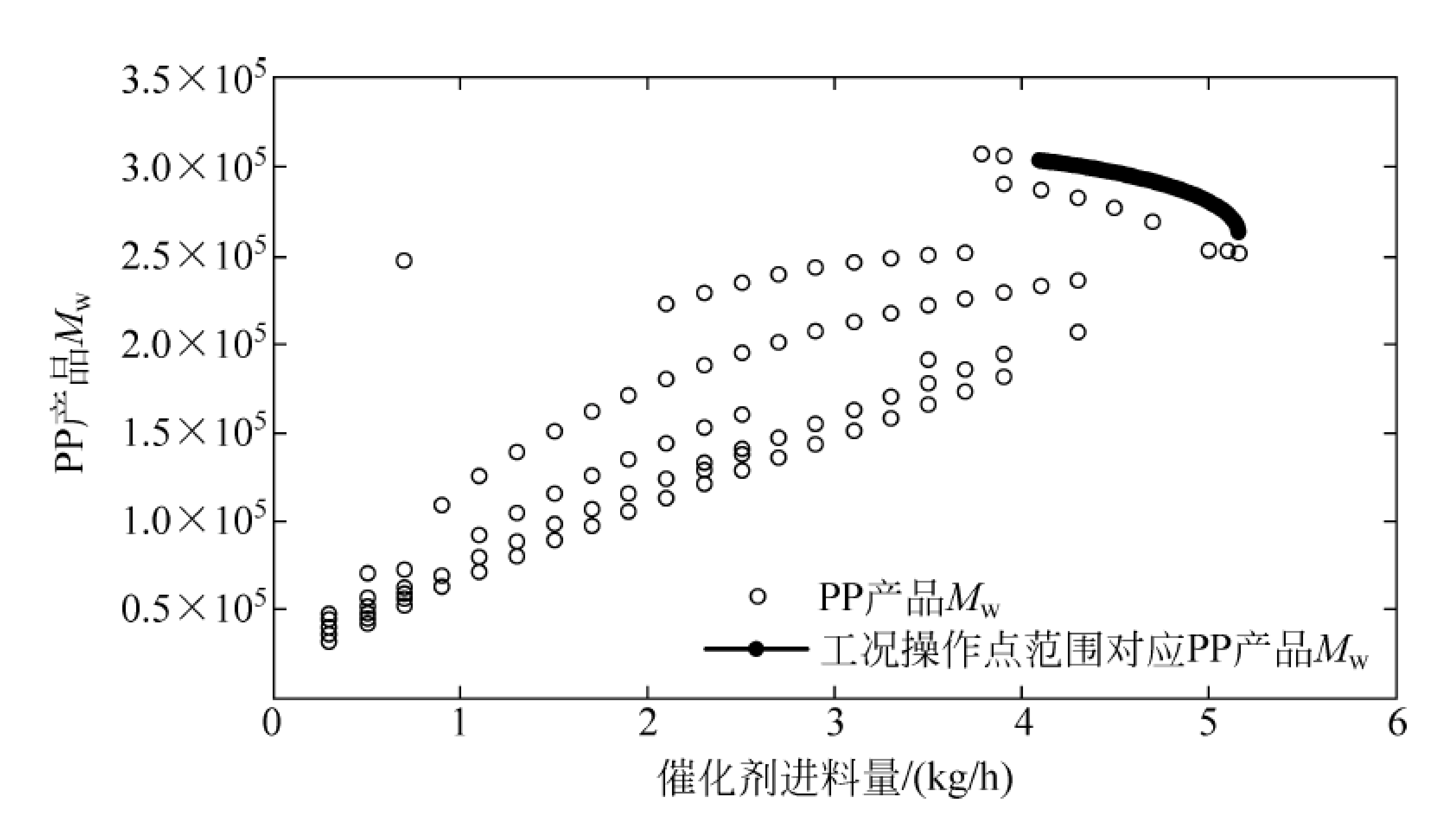


图 7-31　工况操作点对应 PP 产品 M_w 区域

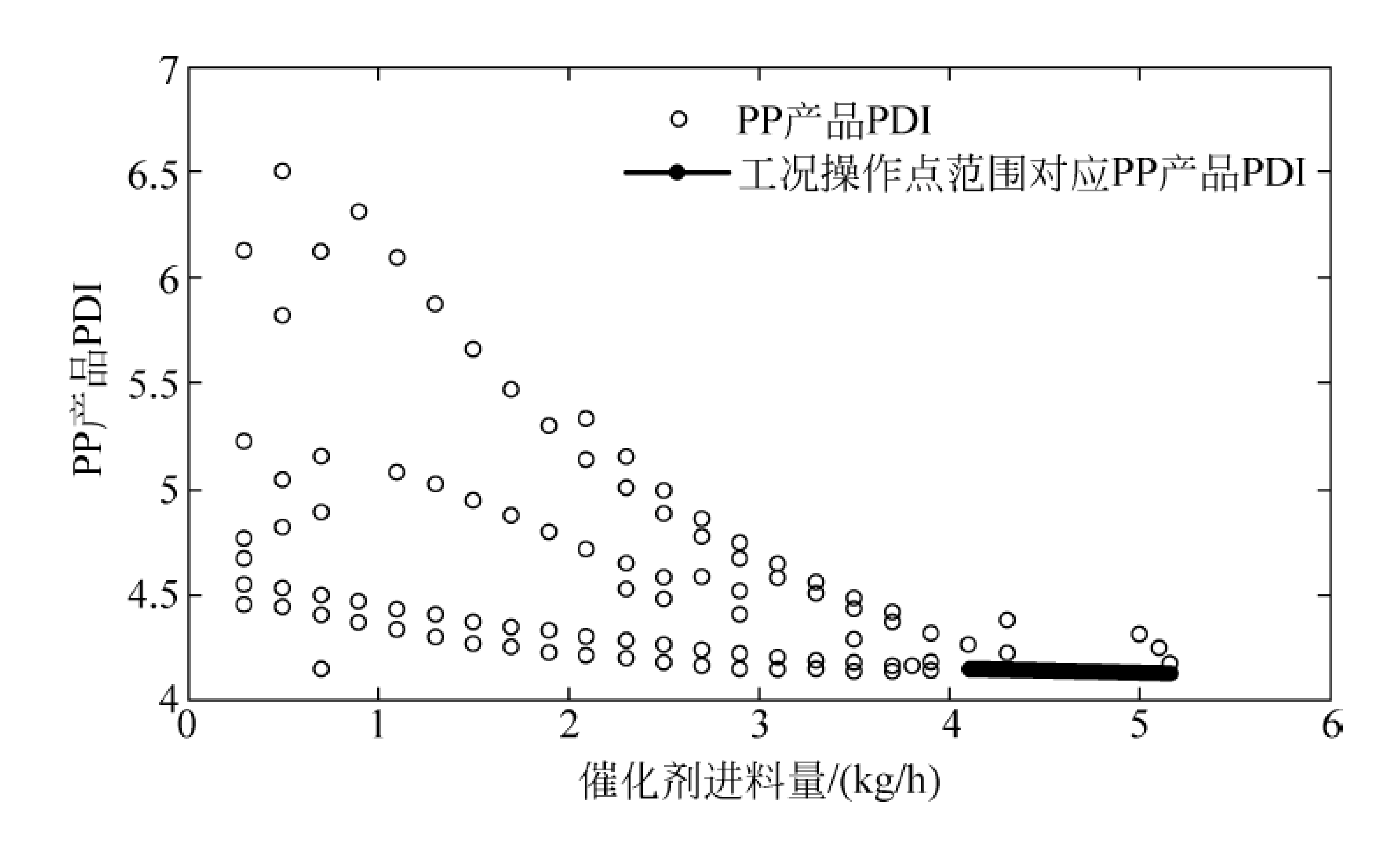


图 7-32　工况操作点对应 PP 产品 PDI 区域

7.3.3 多分岔变量下的多稳态现象

上述的多稳态及稳定性分析均为基于单个分岔变量的分析，事实上，利用Polymer Plus软件，也能够求解多分岔变量下的多稳态现象。以反应器一区为研究对象，选择催化剂进料量和一区液相丙烯进料量为分岔变量，对系统的多稳态解进行计算与分析，如图7-33和图7-34所示。

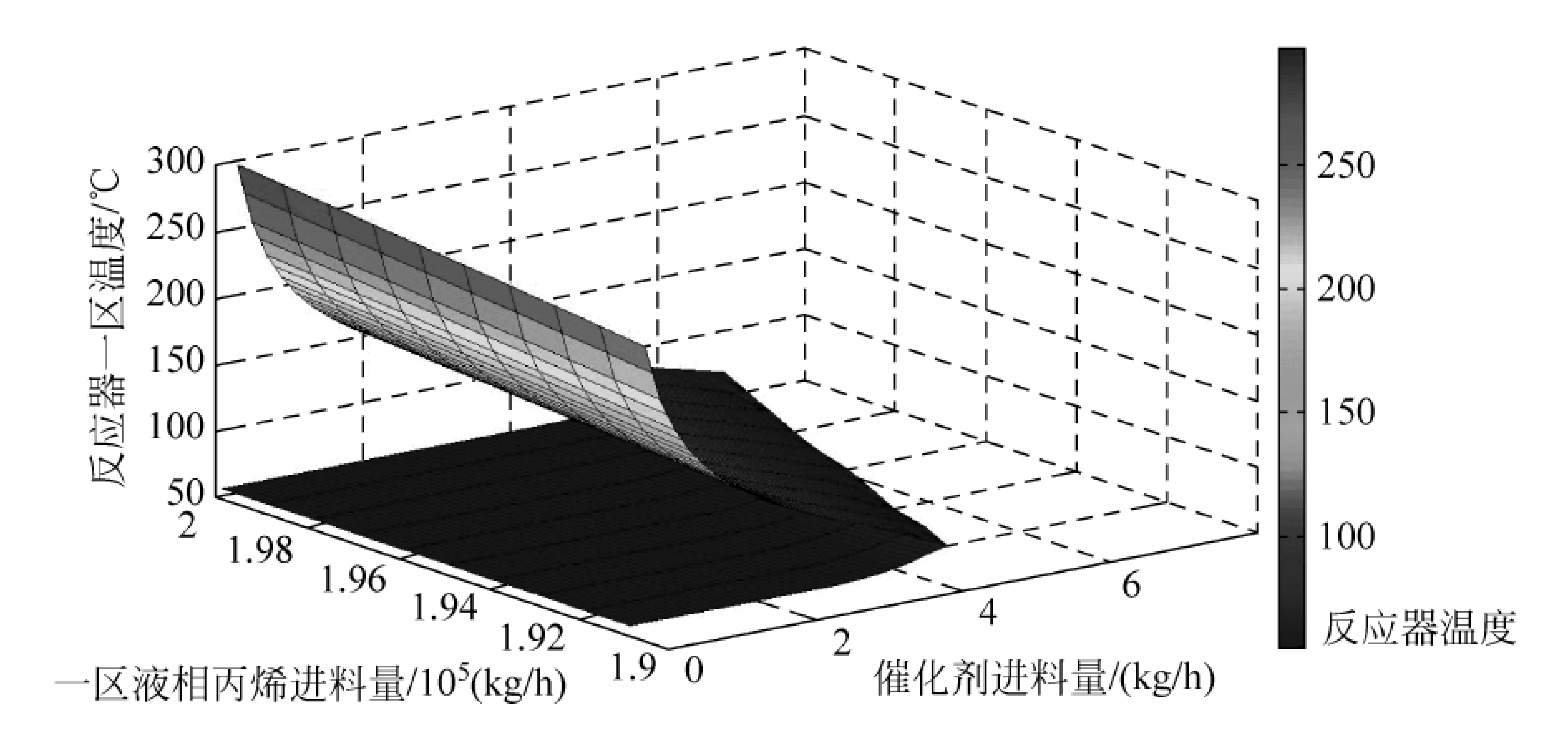


图7-33 多分岔变量下反应器一区温度的多稳态图(附彩图)

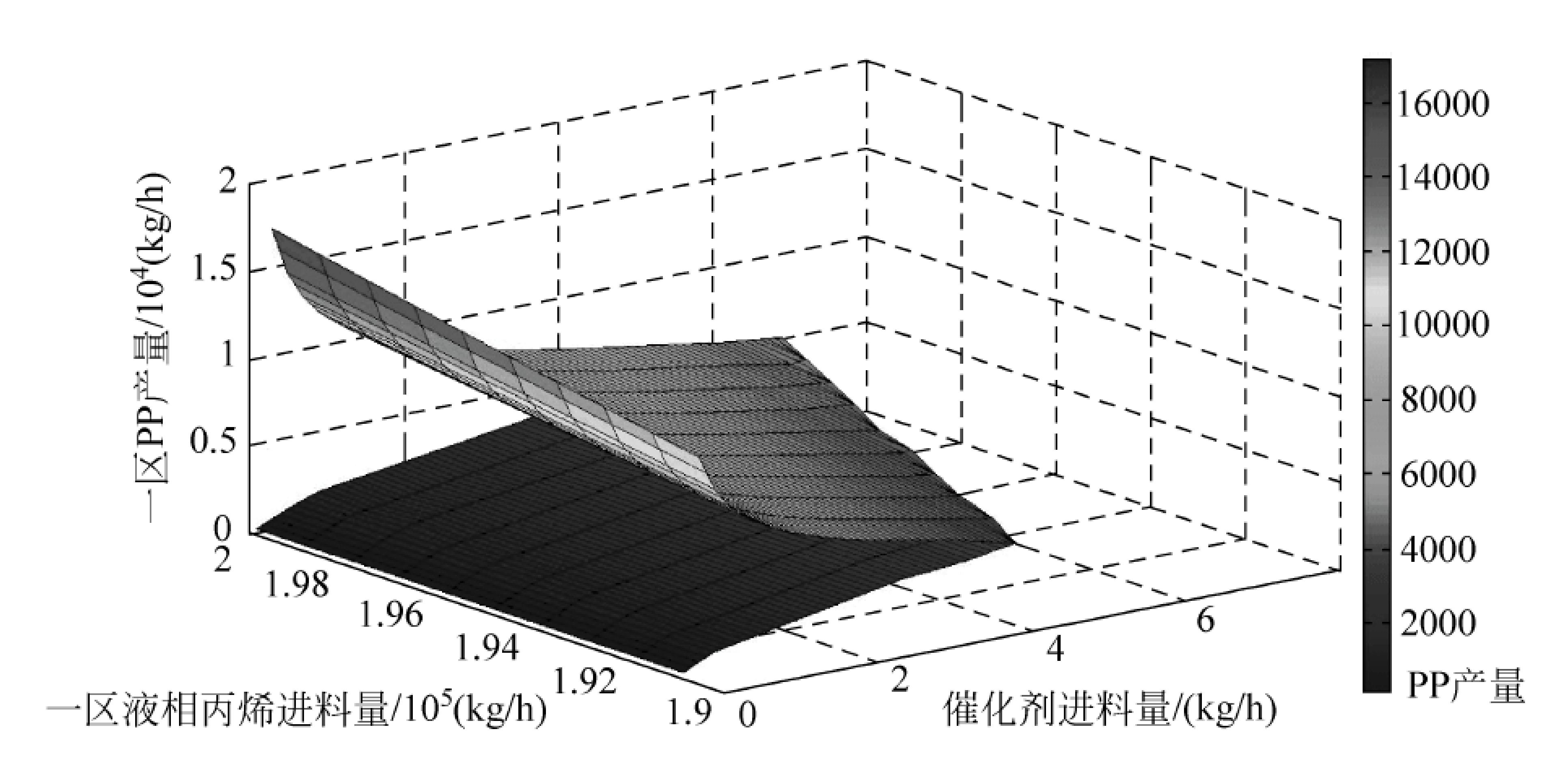


图7-34 多分岔变量下反应器一区PP产量的多稳态图(附彩图)

与单分岔变量的多稳态图对比，在一区液相丙烯进料量改变的情况下，多稳态特性基本一致，而拐点的位置会随之改变。当液相丙烯量增加时，与拐点对应的催化剂进料量也越大。这是因为当催化剂进料量增加时，反应量也增加，由于放热反应导致的系统升温也更为明显；而液相丙烯进料为系统带来冷量，其值越大则反应器温度越低，所以液相丙烯量大的情况下，催化剂需要进料

更多才达到拐点的温度。这也是说，实际生产中，若催化剂进料量过大超过拐点的时候，可以采取增大液相丙烯进料量的方法，使得操作点仍然处于低温稳定区中。

改变反应区域的液相丙烯进料，会改变在催化剂进料量变化下多稳态图的拐点位置，这在后续反应区域中也体现为类似的规律。前文对反应器五个区域进行稳定性分析时，总结出了越靠后的反应区域其有效的稳定稳态点的区间越窄（拐点越靠左）的基本趋势，但具体有可能因反应区域的其他操作条件影响而改变，在前文的分析条件下反应器四区的拐点比五区的拐点更靠左，按照多分岔变量下多稳态的分析结果，可通过改变反应区域的液相丙烯进料量来改变拐点的位置，单独减少10%反应器五区液相丙烯进料量，改变前后拐点的变化如图7-35和图7-36所示。

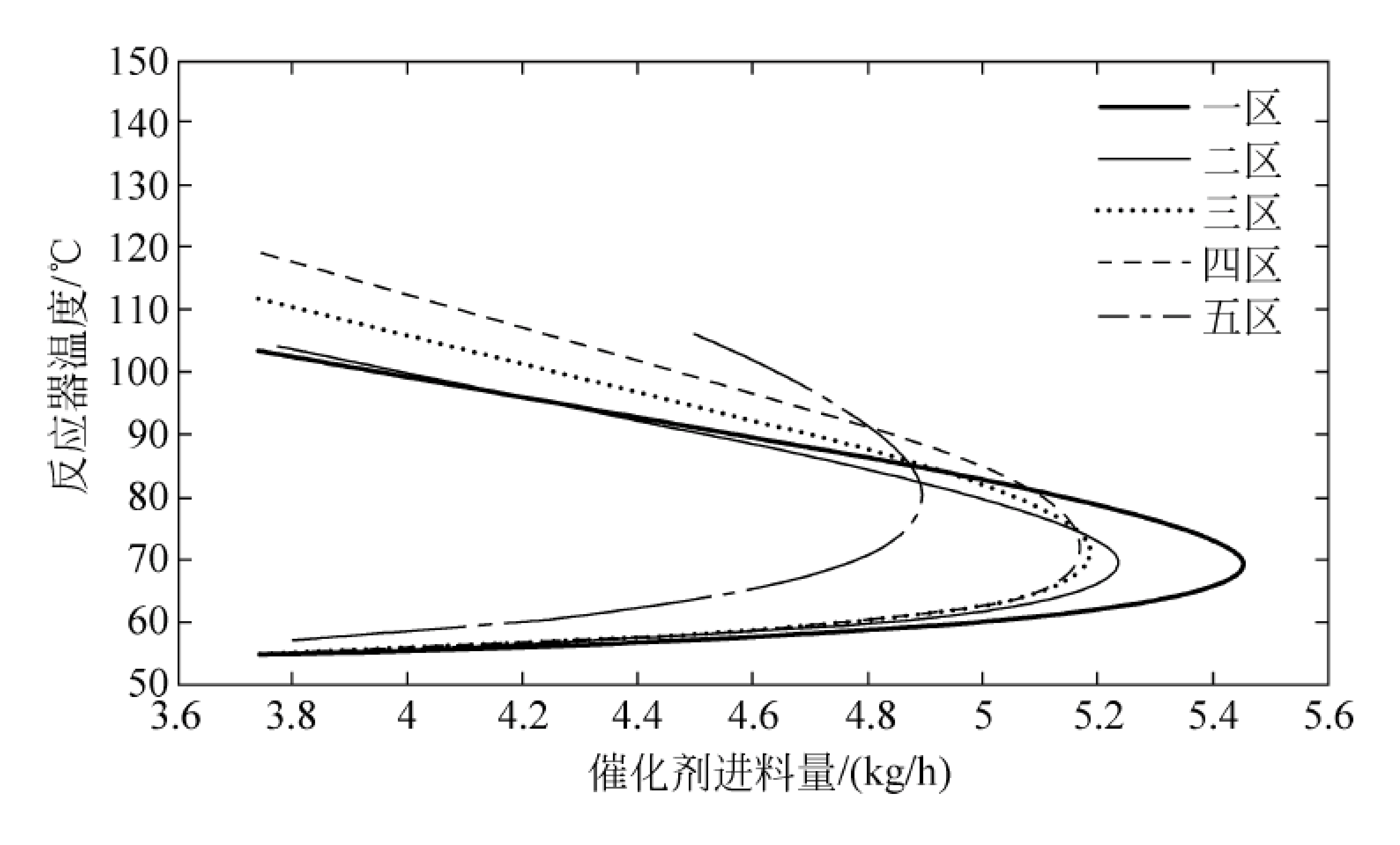


图7-35　改变五区液相丙烯进料量前的拐点情况

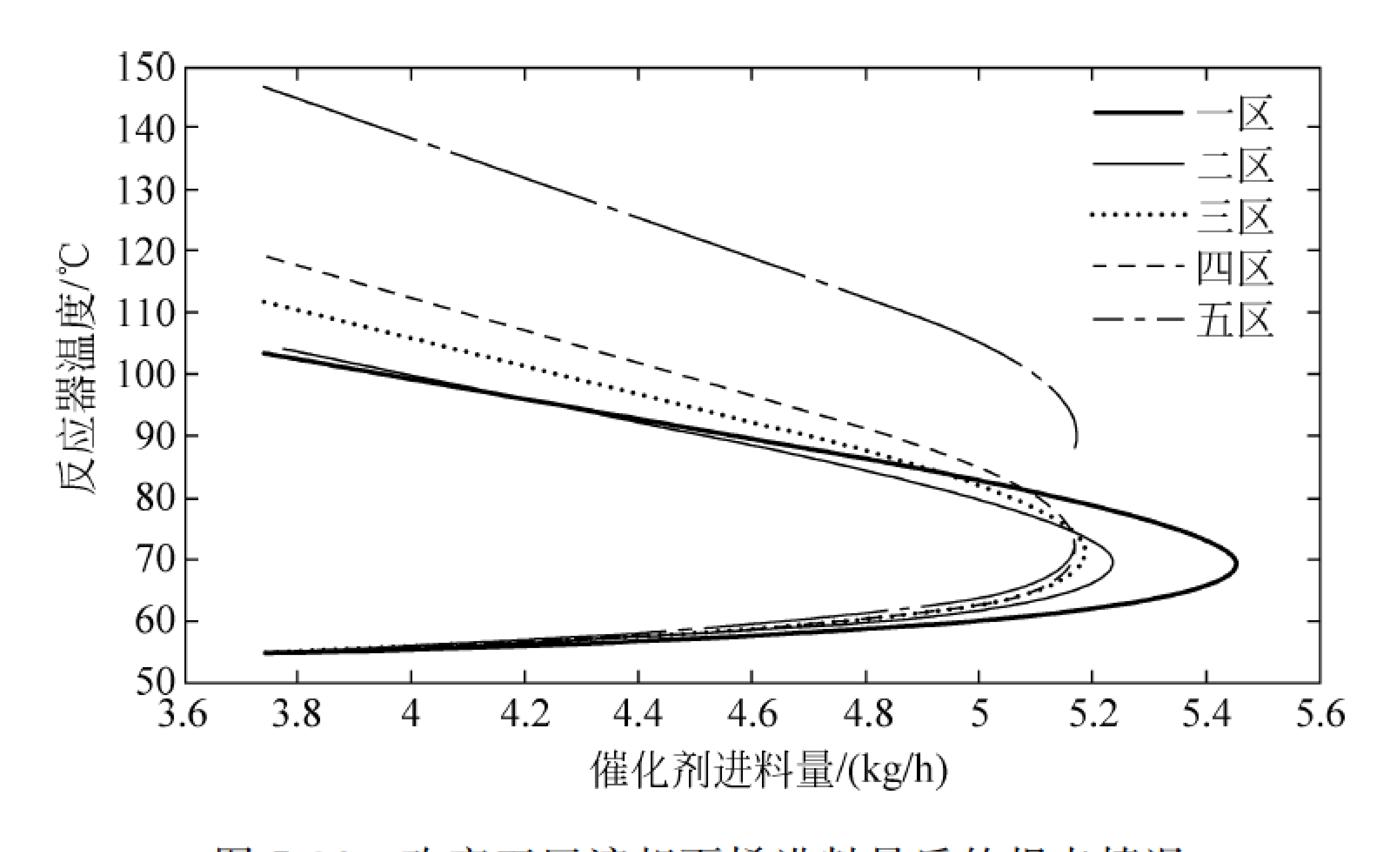


图7-36　改变五区液相丙烯进料量后的拐点情况

可以看出，单独减少反应器五区的液相丙烯进料量，会使五区的多稳态曲线拐点位置左移，这与前文中对分岔变量下多稳态分析的结果相符。而在液相丙烯进料量改变前后，其余4个区域的多稳态曲线没有改变，这是因为流程中忽略了返混等因素，因而后续反应区域的变化并不会对前面区域产生影响。由于适合选作操作点的操作范围同时受到5个反应器区域拐点的约束，所以若某一区域拐点位置位于操作平面过于靠左的位置，而其余拐点都位于操作平面上偏右位置，则可以通过单独增大这个区域的液相丙烯进料量，来扩大整个系统操作空间的范围。

利用软件模拟法，不仅可对单分岔变量下的多稳态现象进行研究，还可以研究多分岔变量变化下系统的多稳态特性。由于反应器模型是基于每个CSTR对应的真实的反应区域，该方法使得对选取任一区域的变量（如该区域液相丙烯进料量）作为分岔变量进行稳定性分析成为可能。

本节基于前文建立的稳态模型和反应参数，利用Polymer Plus的灵敏度分析工具求解气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器的多稳态解，并进行稳定性分析。通过求解分析得知，该反应器各区域确实存在多稳态现象，且越靠后的区域其多稳态现象越复杂。同时，基于单釜多稳态点的稳定性结论，对各反应区域多稳态解的关键分支进行稳定性分析，综合考虑后确定了适合选作操作点的范围。此外，还求解了多分岔变量下，气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器的多稳态现象，进一步拓展了对系统多稳态特性的分析。

7.4 本章小结

聚丙烯是性能优异、应用广泛的合成树脂品种。目前生产聚丙烯最先进的工艺之一Innovene工艺在国内有着越来越多的应用，本章对Innovene工艺的气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器进行模拟并对稳定性进行了仔细研究，深入了解流程的内部特性，主要内容如下：

（1）针对目前建模中存在的问题，本章建立了更符合实际且适用于稳定性研究的气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器模型。基于Polymer Plus流程模拟软件，将实际反应器简化为考虑级间夹带的独立串联CSTR，确定了热力学方法和参数，建立了基于多活性位点的聚合反应网络，得到了适用于稳定性研究的完整稳态模型。

（2）基于本章建立的稳态模型，开展了多稳态分析研究。通过求解模型指出了该反应器中存在的多稳态现象，提出了用推理分析判断串联CSTR模型中稳态解的稳定性的方法，得到了从本质安全角度考虑适于操作的稳态点范围。

同时，研究了多分岔变量下系统的多稳态现象，更深入地了解反应器的内在特性。

本章对气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器建立了适于多稳态研究的严格模型，能真实反映实际过程的特征。本章也提出了该问题多稳态的稳定性判断方法及适于操作的稳态点范围识别方法，应用于本章建立的模型，得到的结果具有实际指导意义和价值。

参考文献

[1] 钟向宏. 国内聚丙烯树脂的产需现状及发展前景[J]. 石油化工技术与经济，2014(1)：28-31.

[2] 洪定一. 聚丙烯——原理，工艺与技术[M]. 北京：中国石化出版社，2002.

[3] 陈兴锋. 浅谈 PP 气相法聚合工艺[J]. 化工技术与开发，2011，40(10)：45-52.

[4] Kouzai I，Fukuda K. Modeling Study on Effects of Liquid Propylene in Horizontally Stirred Gas-Phase Reactors for Polypropylene[C]//Macromolecular symposia. 2009：Wiley Online Library.

[5] Khare N P，Lucas B，Seavey K C，Liu Y，Sirohi A，Ramanathan S，Lingard S，Song Y，Chen C-C. Steady-state and dynamic modeling of gas-phase polypropylene processes using stirred-bed reactors[J]. Industrial & engineering chemistry research，2004，43(4)：884-900.

[6] 怀改平. 气相丙烯聚合反应器建模及熔融指数软测量的研究[D]. 北京：清华大学，2004.

[7] 王艳丽，顾雪萍，王嘉骏，等. PC-SAFT 在烯烃共聚物体系物性计算中的应用进展[J]. 化工进展，2011，30(10)：2106-2112.

[8] Bokis C P，Orbey H，Chen C-C. Properly model polymer processes [J]. Chemical engineering progress，1999，95(4)：39-52.

[9] Gross J，Sadowski G. Perturbed-chain SAFT：An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules [J]. Industrial & engineering chemistry research，2001，40(4)：1244-1260.

[10] 高光华. 高等化工热力学[M]. 北京：清华大学出版社，2010.

[11] 陈可冉，田洲，罗娜，等. 二元交互参数化 PC-SAFT 在超临界乙烯配位聚合体系相平衡计算中的应用[J]. 化工学报，2014：0-0.

[12] Soares J，Hamielec A. Deconvolution of chain-length distributions of linear polymers made by multiple-site-type catalysts[J]. Polymer，1995，36(11)：2257-2263.

[13] 佟世文，罗雄麟. 聚丙烯反应器稳定性分析[J]. 石油大学学报(自然科学版)：2004，28(1)：107-110.

[14] 刘柱彬. 气相卧式搅拌釜聚丙烯反应器模拟及多稳态研究[D]. 北京：清华大学，2014 年 5 月 28 日.

第 8 章

后续研究展望——稳定性与柔性相结合

8.1 引言

8.1.1 后续研究方向

化工系统中不仅存在大量的扰动，还存在大量的不确定性，例如热力学和动力学参数、设备性能以及市场前景、原材料和产品价格等[1]。化工过程对扰动耐受能力的大小用稳定性描述，而对不确定性耐受能力的大小用柔性描述。柔性主要强调在一系列变化的条件下，通过调整操作变量从而达到安全、产品质量、生产率和利润等关键目标的能力[2]。

在以往的研究中，柔性和稳定性是分隔开的，在得到的柔性区域中可能存在不稳定的部分，如图 8-1 所示，虽然在柔性区域内可以满足生产要求，但由于不稳定，控制起来比较困难，因此我们希望找到这样一个区域：既可以适应不确

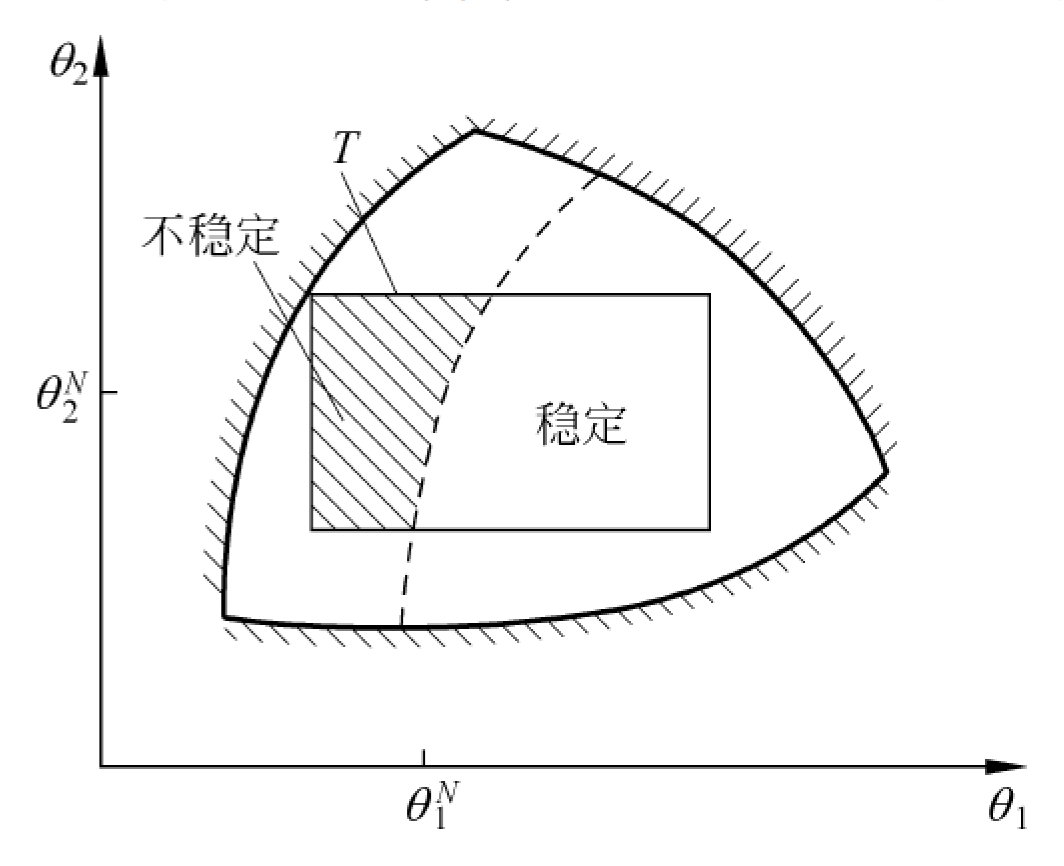


图 8-1　柔性区域中的稳定和不稳定部分

定参数的变化,又能保证操作是稳定的。如果将柔性和稳定性结合起来考虑,重新计算出包含稳定性约束的柔性区域和柔性指数,就能使系统对不确定性和扰动都有一定的耐受能力。因此,柔性和稳定性的联立计算是后续研究的一个方向。

为了说明联立计算的必要性,本章首先对第 4 章中的甲基丙烯酸甲酯聚合反应过程进行计算,得到考虑稳定性和不考虑稳定性两种情况下的可行域,进而得到柔性区域和柔性指数,如果两种情况下得到的结果不一致,则说明在计算柔性的时候需要考虑稳定性。在验证了联立计算的必要性之后,开始进行柔性和稳定性联立算法的研究,以传统的柔性指数算法为基础,考虑加入稳定性约束之后柔性指数的计算,最终得到可行、高效的算法,并分析算法的适用范围。

8.1.2　化工柔性分析简介

对于任意的化工系统,都可以使用一组等式和不等式描述:

$$\begin{cases} \boldsymbol{h}(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{x},\boldsymbol{\theta}) = \boldsymbol{0} \\ \boldsymbol{g}(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{x},\boldsymbol{\theta}) \leqslant \boldsymbol{0} \end{cases} \tag{8-1}$$

其中,$\boldsymbol{h}$ 代表等式,主要表示系统中的质量和能量守恒,以及其他的平衡关系;$\boldsymbol{g}$ 代表不等式,主要是系统中的操作条件限制以及产品质量要求等。方程中主要有四类变量:$\boldsymbol{d}$ 代表设计变量,确定了设备的尺寸,它们在设计阶段确定,在操作阶段是常数;$\boldsymbol{\theta}$ 为不确定参数;$\boldsymbol{x}$ 是状态变量,它与 $\boldsymbol{h}$ 有相同的维度,当其他参数固定时,可以从等式中求解出来;$\boldsymbol{z}$ 是控制变量,代表操作中的自由度。

对于固定的设计 $\boldsymbol{d}$,可以将 $\boldsymbol{x}$ 表示成$\boldsymbol{\theta}$ 和 $\boldsymbol{z}$ 的函数,即 $\boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta})$,将其代入不等式可以消去状态变量,得到只含有三类参数的简化形式:

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{x}(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta}),\boldsymbol{\theta}) = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta}) \leqslant \boldsymbol{0} \tag{8-2}$$

式(8-2)是所有化工过程需要满足的约束,当 $\boldsymbol{d}$ 和$\boldsymbol{\theta}$ 确定之后,我们需要找到合适的 $\boldsymbol{z}$,使式(8-2)成立。进一步讨论不确定参数,在设计的时候给出了正常的操作点$\boldsymbol{\theta}^N$以及预计的最大正负偏差 $\Delta\boldsymbol{\theta}^+$和 $\Delta\boldsymbol{\theta}^-$,使用一个非负的标量 δ 表示实际的不确定参数对于正常操作点的偏离,可以得到不确定参数的变化范围:

$$T(\delta) = \{\boldsymbol{\theta} \mid (\boldsymbol{\theta}^N - \delta\Delta\boldsymbol{\theta}^-) \leqslant \boldsymbol{\theta} \leqslant (\boldsymbol{\theta}^N + \delta\Delta\boldsymbol{\theta}^+)\} \tag{8-3}$$

对于两个不确定参数的情况,$T(\delta)$定义了一个矩形,而对于不确定参数大于 2 个的情况,$T(\delta)$实际上是一个超矩形。所以柔性评价问题可以描述为:对于给定的设计(即固定的 $\boldsymbol{d}$),对于所有的在 $T(\delta)$范围内的$\boldsymbol{\theta}$,如果可以找到 $\boldsymbol{z}$ 使式(8-2)成立,那么该设计就是可行的,否则是不可行的。使用数学符号表示为

$$\forall\boldsymbol{\theta} \in T(\delta)\{\exists \boldsymbol{z} \mid \boldsymbol{f}(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta}) \leqslant \boldsymbol{0}\} \tag{8-4}$$

Halemane 和 Grossmann[3]已经证明式(8-4)在数学上等价于

$$\max_{\boldsymbol{\theta}\in T(\delta)} \min_{\boldsymbol{z}} \max_{j\in J} f_j(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta}) \leqslant 0 \tag{8-5}$$

式中 J 为不确定因素的集合。

柔性指数由 Swaney 和 Grossmann 提出[4]，用来衡量系统柔性大小。柔性指数 F 定义为 δ 的最大值，它反映了系统对不确定参数承受的最大范围，其数学表达式为

$$\begin{aligned} &F = \max \delta \\ &\text{s. t. } \max_{\boldsymbol{\theta}\in T(\delta)} \min_{\boldsymbol{z}} \max_{j\in J} f_j(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta}) \leqslant 0 \\ &T(\delta) = \{\boldsymbol{\theta} \mid (\boldsymbol{\theta}^N - \delta\Delta\boldsymbol{\theta}^-) \leqslant \boldsymbol{\theta} \leqslant (\boldsymbol{\theta}^N + \delta\Delta\boldsymbol{\theta}^+)\} \end{aligned} \tag{8-6}$$

对于只有两个不确定参数的情况，可以用图形表示柔性指数的意义，如图 8-2 所示，外面的不规则图形代表可行域，即 $\boldsymbol{\theta}$ 允许的变化范围，当 $\boldsymbol{\theta}$ 在可行域内变化时，总可以找到 $\boldsymbol{z}$ 使得式(8-2)成立，柔性指数 F 代表不确定参数对正常操作点的最大偏离，柔性区域指 $T(\delta)$ 对应的超矩形区域，在图 8-2 中，柔性区域对应于可行域中最大的内接矩形 T。

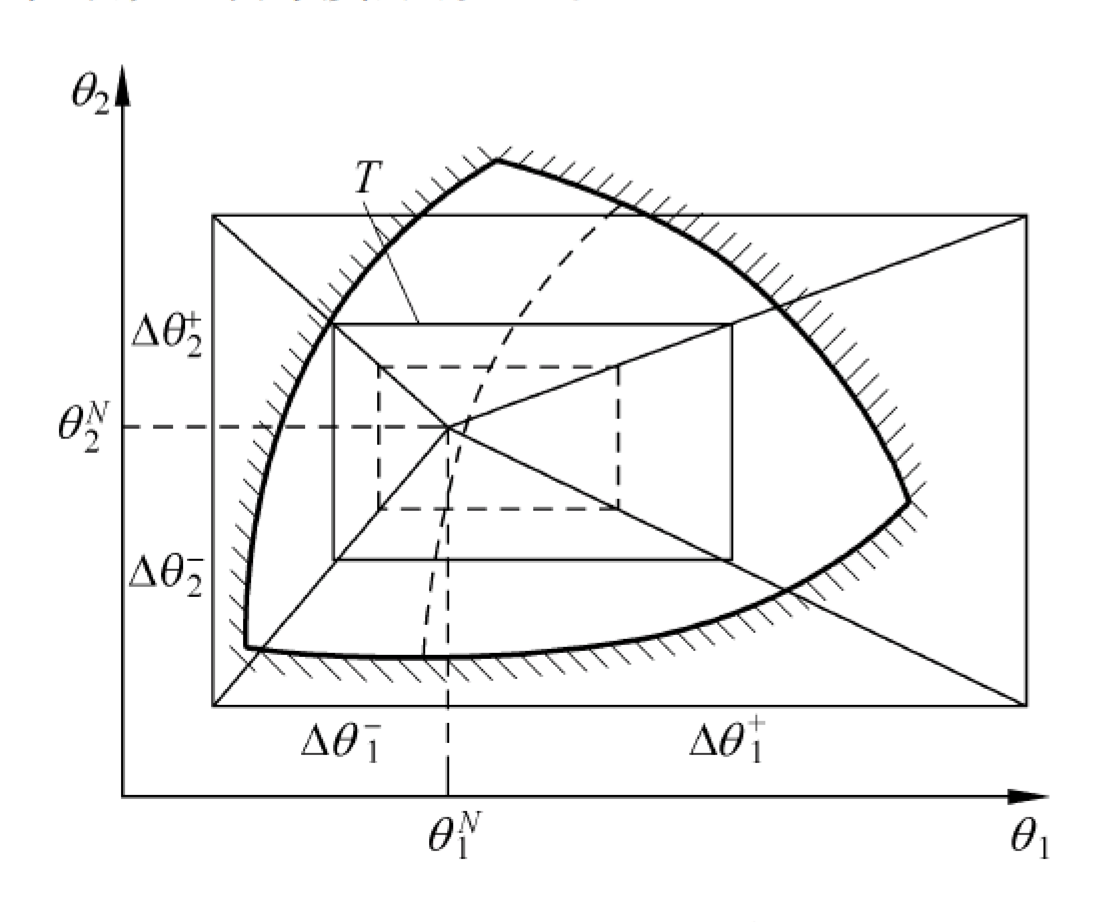


图 8-2　柔性指数的意义

对于柔性指数的计算，Swaney 和 Grossmann(1985)提出了启发式搜索法和隐枚举法[5]，Grossmann 和 Floudas(1987)提出了紧约束法[6]，Ostrovsky、Achenie、Wang YP 等人(2000)提出了 BB-Active 方法[7]，Floudas、Gumus 和 Ierapetritou(2001)提出了基于全局优化算法 α-BB 的柔性指数计算方法[8]。

8.2　柔性与稳定性联立计算的必要性

8.2.1　甲基丙烯酸甲酯聚合反应过程

这里使用第 4 章介绍过的甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合反应过程说明柔性与

稳定性联立计算的必要性，该反应的流程图、数学模型，以及各个参数见第 4 章。

MMA 聚合反应过程的状态变量为 C_M、C_I、T、D_0、D_1 和 T_j，为了简化问题的形式，但又不失一般性，这里考虑 1 个操作变量、2 个不确定参数的情况，我们选择操作变量为冷却水流量 F_{cw}，不确定参数为单体进料浓度 C_{min} 和单体进料流量 F。给定正常操作点 $C_{min}^N=6.4678\text{kmol/m}^3$，$F=1\text{m}^3/\text{h}$，2 个不确定参数的最大正负偏差分别为 $\Delta\theta_1^+=0.3$，$\Delta\theta_1^-=0.2$，$\Delta\theta_2^+=0.2$，$\Delta\theta_2^-=0.2$，文献[9]给出了正常操作点时各状态变量的数据，如表 8-1 所示。

最后，给定 MMA 聚合反应过程各工艺参数的范围，如表 8-2 所示。

表 8-1　正常操作点时各状态变量的数据

状态变量	数　值
$C_M/(\text{kmol/m}^3)$	5.9651
$C_I/(\text{kmol/m}^3)$	0.0249
T/K	351.41
$D_0/(\text{kmol/m}^3)$	0.0020
$D_1/(\text{kg/m}^3)$	50.329
T_j/K	332.99

表 8-2　各工艺参数的范围

工艺参数	范　围
$C_M/(\text{kmol/m}^3)$	5.4141～6.0171
$C_I/(\text{kmol/m}^3)$	0～0.03
T/K	340～360
$D_0/(\text{kmol/m}^3)$	0～0.003
$D_1/(\text{kg/m}^3)$	40～60
T_j/K	293.2～350
$F_{cw}/(\text{m}^3/\text{h})$	0.1～0.3

8.2.2　甲基丙烯酸甲酯聚合反应过程可行域及柔性区域

为了说明柔性与稳定性联立计算的必要性，先研究一下 MMA 聚合反应过程的可行域和柔性区域。可行域 R 是不确定参数的变化范围，在这个变化范围内，可以找到操作变量 $\boldsymbol{z}$，使得所有的工艺指标得到满足。其数学形式如下：

$$\forall\boldsymbol{\theta}\in R\quad\{\exists\boldsymbol{z}\mid\boldsymbol{f}(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta})\leqslant\boldsymbol{0}\}\tag{8-7}$$

为了更好地描述可行域，Halemane 和 Grossmann[3]定义了函数 $\psi(\boldsymbol{d},\boldsymbol{\theta})$，使 $\psi(\boldsymbol{d},\boldsymbol{\theta})\leqslant 0$ 成立的 θ 的集合就是可行域，$\psi(\boldsymbol{d},\boldsymbol{\theta})$的定义如下：

$$\begin{cases}\psi(\boldsymbol{d},\boldsymbol{\theta})=\min\limits_{u,z}u\\ \text{s.t.}\quad f_j(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta})\leqslant u,\quad j\in J\end{cases}\tag{8-8}$$

可行域的边界由 $\psi(\boldsymbol{d},\boldsymbol{\theta})=0$ 决定，但是这种形式不易求解，所以这里使用另外一种形式[4]，基本思想是固定从正常操作点偏移的方向，然后找出最大的偏移距离，并用点标记出来，当对所有的方向都找到最大偏移距离之后，所有的点就组成了可行域，如图 8-3 所示。

这里讨论两种情况：①不加入稳定性约束，但是检查边界的稳定性；②加入稳定性约束。

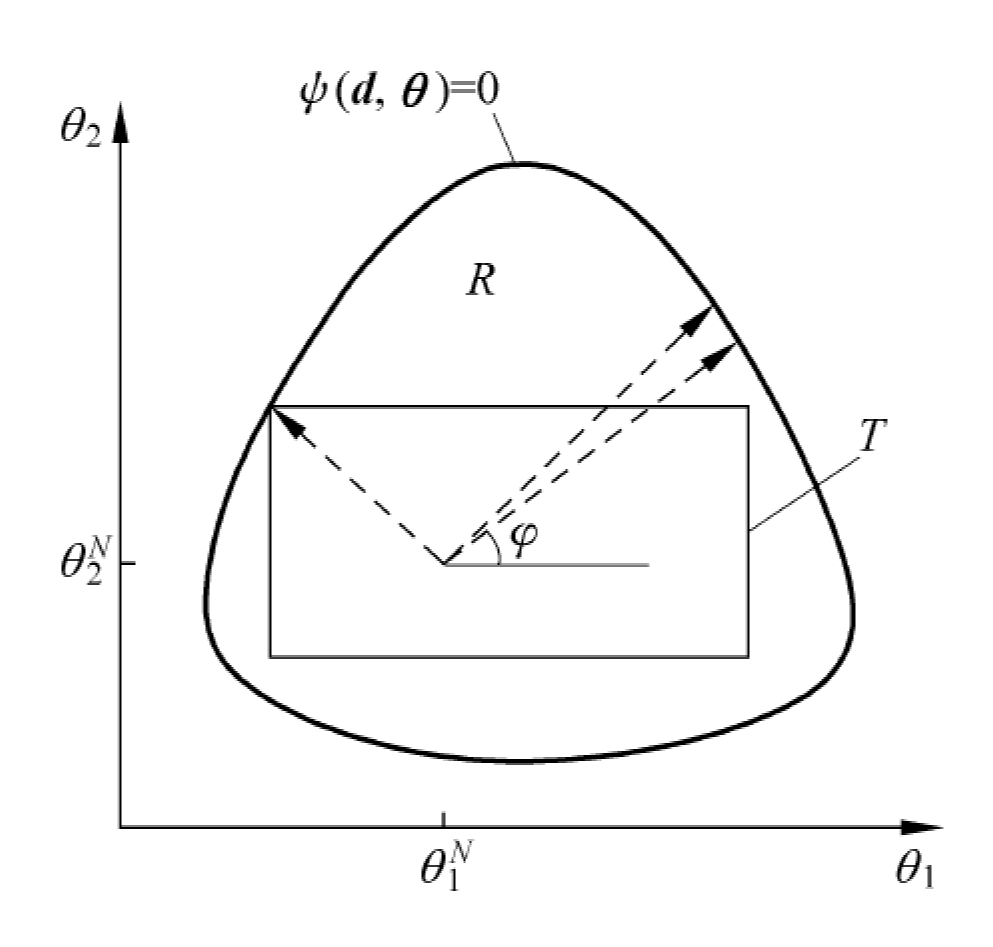


图 8-3　可行域的另一种表示

当不考虑稳定性时，对于某个确定的方向，求解最大偏移距离的基本形式为

$$\begin{cases}\delta^*(\tilde{\boldsymbol{\theta}})=\max\delta \\ \text{s.t.}\ \boldsymbol{h}(\boldsymbol{d},\boldsymbol{x},\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta})=\boldsymbol{0} \\ \quad \boldsymbol{g}(\boldsymbol{d},\boldsymbol{x},\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta})\leqslant\boldsymbol{0} \\ \quad \boldsymbol{\theta}=\boldsymbol{\theta}^N+\delta\tilde{\boldsymbol{\theta}} \\ \quad \boldsymbol{\theta}^N=[C_{\min},F]^{\mathrm{T}} \\ \quad \tilde{\boldsymbol{\theta}}=[\sin y,\cos y]^{\mathrm{T}}\end{cases} \tag{8-9}$$

其中，$\boldsymbol{h}$ 代表令 MMA 模型右边等于 0 得到的等式约束，$\boldsymbol{g}$ 代表式(8-2)给出的工艺参数范围确定的不等式约束。将 y 从 0 到 2π 离散化，对于每一个 y 求解式(8-9)给出的优化问题，将得到的$\boldsymbol{\theta}$在图上用点描出来，对解出的每一个点都检验等式约束雅可比矩阵特征值的实部，如果都小于 0，说明该点是稳定的，否则是不稳定的。最终得到的结果如图 8-4(a)所示。

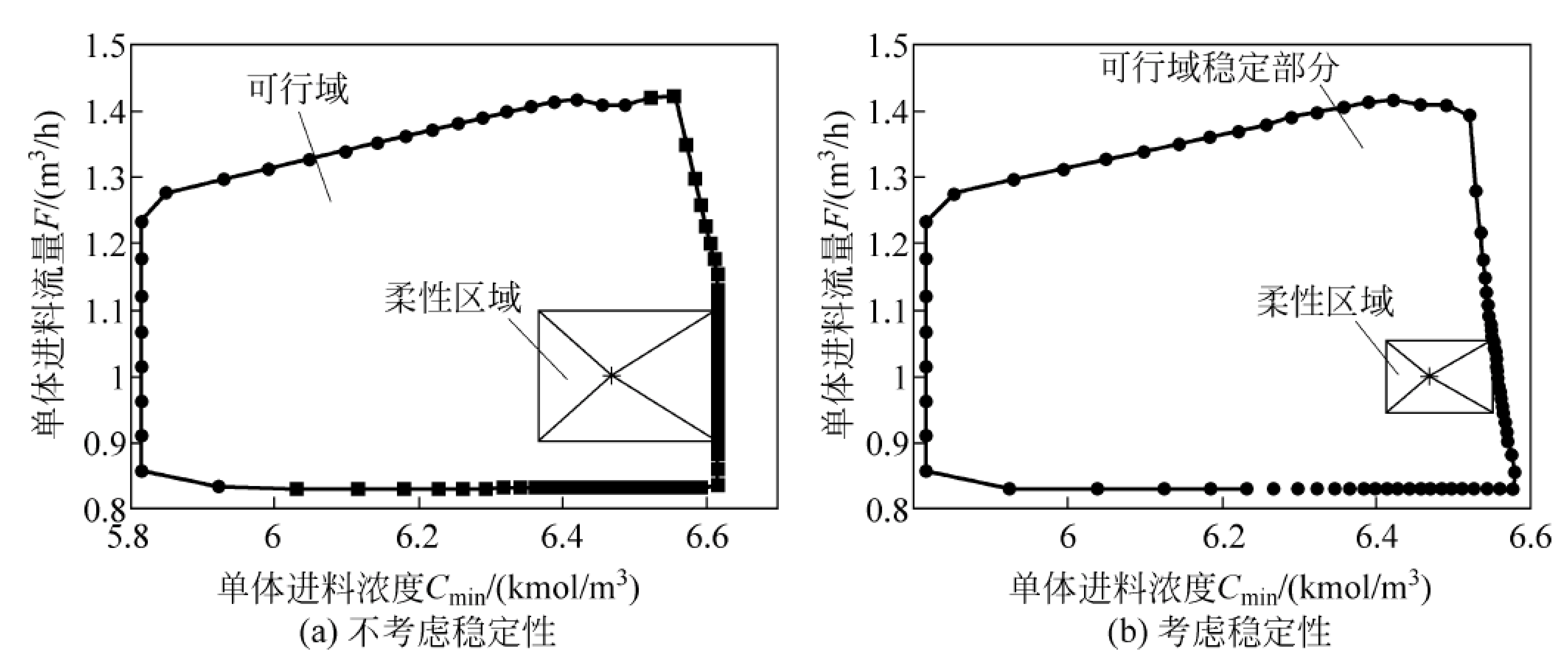


图 8-4　可行域与柔性区域

如果将稳定性约束加到式(8-9)中，求解最大偏移距离的基本形式为

$$\begin{cases}\delta^*(\tilde{\boldsymbol{\theta}}) = \max\delta \\ \text{s.t. } \boldsymbol{h}(\boldsymbol{d},\boldsymbol{x},\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta}) = \boldsymbol{0} \\ \quad\ \boldsymbol{g}(\boldsymbol{d},\boldsymbol{x},\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta}) \leqslant \boldsymbol{0} \\ \quad\ \mathrm{Re}(\mathrm{eig}(\boldsymbol{J})) < 0 \\ \quad\ \boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\theta}^N + \delta\tilde{\boldsymbol{\theta}} \\ \quad\ \boldsymbol{\theta}^N = [C_{\min}, F]^{\mathrm{T}} \\ \quad\ \tilde{\boldsymbol{\theta}} = [\sin y, \cos y]^{\mathrm{T}}\end{cases} \tag{8-10}$$

其中，$\boldsymbol{h}$ 和 $\boldsymbol{g}$ 的意义与式(8-9)相同，式(8-10)中 $\mathrm{Re}(\mathrm{eig}(\boldsymbol{J}))<0$ 的意义是等式约束 $\boldsymbol{h}$ 的雅可比矩阵 $\boldsymbol{J}$ 的特征值的实部都小于0。将 y 从0到 2π 离散化，对于每一个 y 求解式(8-10)给出的优化问题，将得到的 $\boldsymbol{\theta}$ 在图上用点描出来，最终得到的结果如图8-4(b)所示。

在图8-4中，中间的星号代表正常操作点($C_{\min}^N$，F^N)，中间的矩形代表柔性区域，边界上的实点代表稳定边界，方框代表不稳定边界。

8.2.3　两种情况的对比

为了便于比较两种情况下的区别，将两张图放在一起，并将二者柔性区域的差别用阴影表示，如图8-5所示。外面较大的区域和较大的矩形对应于不考虑稳定性时的情况，而较小的区域和较小的矩形对应于加入稳定性约束时的情况。从图8-5可以看出，两种情况下有很大的区别，当加入稳定性约束时，原来不稳定的边界全部变为稳定的，可行域以及柔性区域会相应缩小，也就是说传统

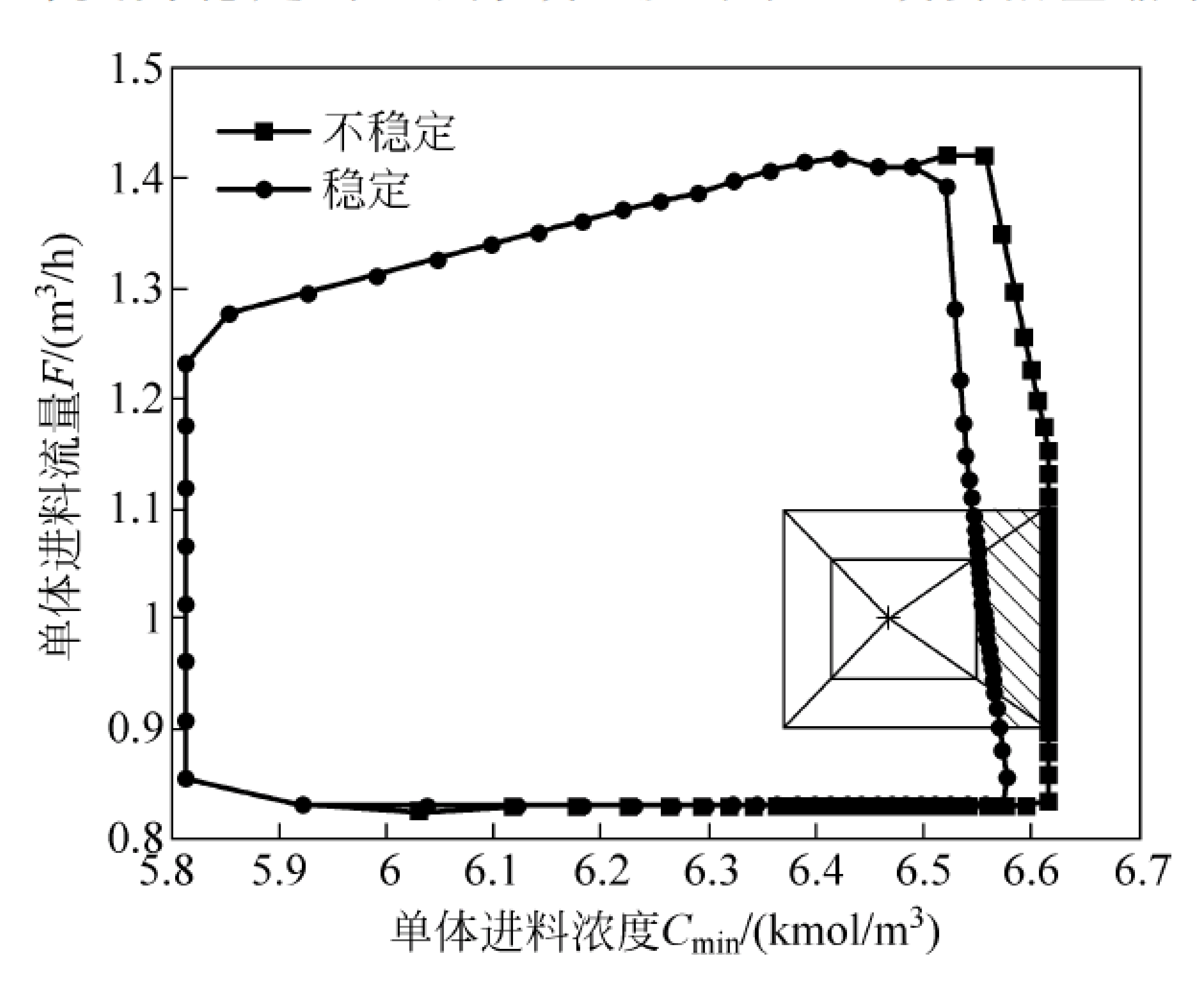


图8-5　两种情况对比图

方法得到的柔性区域存在一部分是不稳定的，即图 8-5 中阴影部分。因此我们在计算柔性的时候考虑稳定性是必要的。

为了进一步说明考虑稳定性和不考虑稳定性两种情况的区别，我们选择图 8-5 中的两个点，点 1：$C_{\min}=6.42\text{kmol/m}^3$，$F=1\text{m}^3/\text{h}$，对应于稳定的情况；点 2：$C_{\min}=6.6\text{kmol/m}^3$，$F=1\text{m}^3/\text{h}$，对应于不稳定的情况。两个点对于 F_{cw} 的分岔图见图 8-6(a)和(b)。阴影部分代表可行域，在图 8-6(a)中存在稳定的部分，而在图 8-6(b)中阴影区域内的线都是不稳定的，这就意味着不存在一个 F_{cw} 同时满足操作要求和稳定性条件。

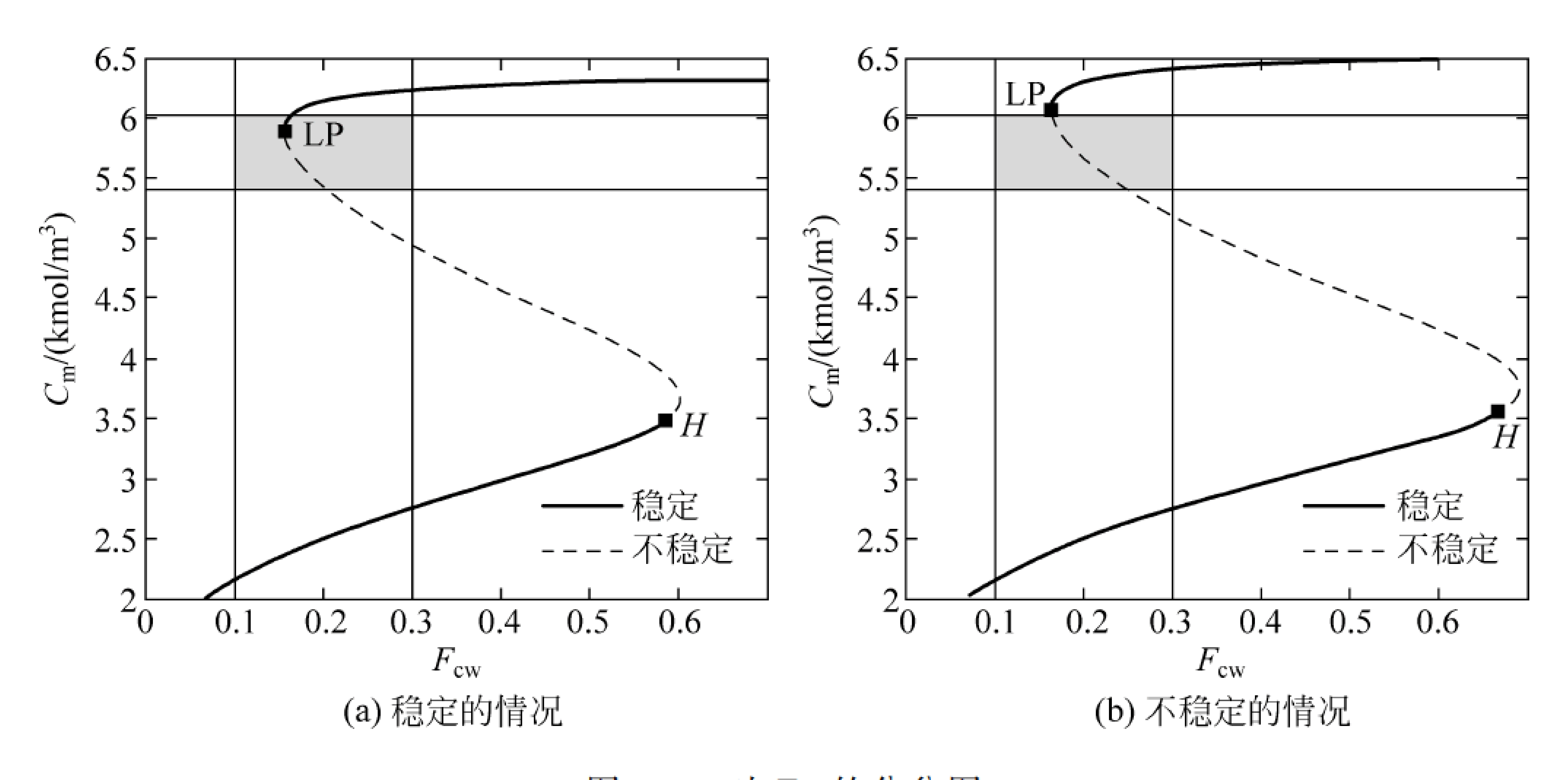


图 8-6　对 F_{cw} 的分岔图

8.3　柔性与稳定性联立计算算法

柔性与稳定性联立计算的难点是特征值约束的处理，对于大于 4×4 的矩阵无法得到特征值的表达式，除此以外，即使能得到特征值的解析式，它们也通常是高度复杂的，非凸的[10]。这里参考特征值优化领域给出的方法[11~13]，得到柔性与稳定性联立计算的新形式。

目前对特征值的处理手段主要是使用李雅普诺夫方程(8-11)将矩阵 $\boldsymbol{A}$(这里就是等式约束的雅可比矩阵 $\boldsymbol{J}$)与一个实对称矩阵 $\boldsymbol{P}$ 关联起来，对于任意的正定矩阵 $\boldsymbol{Q}$(一般取单位矩阵)，如果方程(8-11)有唯一解，则 $\boldsymbol{P}$ 正定与 $\boldsymbol{A}$ 的特征值的实部小于 0 互为充要条件。记矩阵 $\boldsymbol{A}$ 的全部特征值为$\{\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n\}$，根据定理[12]，方程(8-11)有唯一解，当且仅当 $\lambda_i+\lambda_j\neq0$，$\forall\, i,j$。所以，当 $\boldsymbol{A}$ 的特征值中任意两个之和不为 0 时，如果方程(8-11)的解 $\boldsymbol{P}$ 是正定的，则矩阵 $\boldsymbol{A}$ 的特征值的实部小于 0。

$$\boldsymbol{A}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{P}+\boldsymbol{P}\boldsymbol{A}+\boldsymbol{Q}=\mathbf{0} \tag{8-11}$$

对于给定的$\boldsymbol{A}$,可以求解出$\boldsymbol{P}$,$\boldsymbol{P}$为实对称矩阵,如果$\boldsymbol{P}$正定,则$\boldsymbol{A}$的特征值的实部小于0。$\boldsymbol{P}$的正定性可以使用各阶顺序主子式大于零判断。这里将等式约束的雅可比矩阵$\boldsymbol{J}$当作$\boldsymbol{A}$,将正定矩阵$\boldsymbol{Q}$取作单位矩阵$\boldsymbol{I}$,于是可以得到柔性与稳定性联立计算的新形式:

$$\begin{cases} F=\min\limits_{\boldsymbol{\theta}\in T(\delta)}\delta \\ \text{s.t. } \psi(\boldsymbol{d},\boldsymbol{\theta})=0 \\ \qquad \psi(\boldsymbol{d},\boldsymbol{\theta})=\min\limits_{\boldsymbol{z}} u \\ \text{s.t. } h_i(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{x},\boldsymbol{\theta})=0 \\ \qquad g_i(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{x},\boldsymbol{\theta})\leqslant u \\ \qquad \boldsymbol{J}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{P}+\boldsymbol{P}\boldsymbol{J}+\boldsymbol{I}=\mathbf{0} \\ \qquad \det(\boldsymbol{P}_i)>0 \\ T(\delta)=\{\boldsymbol{\theta}\mid\boldsymbol{\theta}^N-\delta\Delta\boldsymbol{\theta}^-\leqslant\boldsymbol{\theta}\leqslant\boldsymbol{\theta}^N+\delta\Delta\boldsymbol{\theta}^+\} \\ \delta\geqslant 0 \end{cases} \tag{8-12}$$

其中,$\det(\boldsymbol{P}_i)$代表$\boldsymbol{P}$的各阶顺序主子式。这是一个两层规划问题,将内层约束用库恩-塔克条件写出来,可以得到如下的形式:

$$\begin{cases} F=\min\delta \\ \text{s.t. } h_i(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{x},\boldsymbol{\theta})=0 \\ g_j(\boldsymbol{d},\boldsymbol{z},\boldsymbol{x},\boldsymbol{\theta})\leqslant 0 \\ \boldsymbol{J}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{P}+\boldsymbol{P}\boldsymbol{J}+\boldsymbol{I}=\mathbf{0} \\ d_i<0 \\ \sum\limits_j\lambda_j=1 \\ \sum\limits_j\lambda_j\dfrac{\partial g'_j}{\partial z}+\sum\limits_i\mu_i\dfrac{\partial h'_i}{\partial z}=0 \\ \sum\limits_j\lambda_j\dfrac{\partial g'_j}{\partial x'}+\sum\limits_i\mu_i\dfrac{\partial h'_i}{\partial x'}=0 \\ \lambda_j g'_j=0 \\ \boldsymbol{\theta}^N-\delta\Delta\boldsymbol{\theta}^-\leqslant\boldsymbol{\theta}\leqslant\boldsymbol{\theta}^N+\delta\Delta\boldsymbol{\theta}^+ \\ \delta\geqslant 0,\quad \lambda_j\geqslant 0 \end{cases} \tag{8-13}$$

其中,d_i代表$-\det(\boldsymbol{P}_i)$;g'_j代表不等式约束,包括产品质量要求g_j和$\boldsymbol{P}$的各阶顺序主子式大于零;h'_i代表等式约束,包括原来的6个等式h_i以及李雅普诺夫方程;x'代表6个状态变量和李雅普诺夫方程中的变量。$\boldsymbol{J}$代表等式约束的雅可比矩阵,如下所示:

$$
\begin{bmatrix}
-\frac{F}{V}-P_0(k_{\mathrm{fm}}+k_{\mathrm{p}}) & -\frac{C_{\mathrm{m}}(k_{\mathrm{fm}}+k_{\mathrm{p}})P_0}{2C_{\mathrm{I}}} & -\frac{C_{\mathrm{m}}P_0}{RT^2}[k_{\mathrm{p}}E_{\mathrm{p}}+k_{\mathrm{fm}}E_{\mathrm{fm}}+0.5(k_{\mathrm{fm}}+k_{\mathrm{p}})(E_{\mathrm{I}}-E_{\mathrm{tc}})] & 0 & 0 & 0 \\
0 & -k_{\mathrm{I}}-\frac{F}{V} & -\frac{C_{\mathrm{I}}k_{\mathrm{I}}E_{\mathrm{I}}}{RT^2} & 0 & 0 & 0 \\
-\frac{P_0\Delta Hk_{\mathrm{p}}}{C_p\rho} & -\frac{C_{\mathrm{m}}\Delta Hk_{\mathrm{p}}P_0}{2C_p\rho C_{\mathrm{I}}} & -\frac{UA}{\rho C_pV}-\frac{F}{V}-\frac{\Delta HC_{\mathrm{m}}P_0k_{\mathrm{p}}(E_{\mathrm{p}}+0.5E_{\mathrm{I}}-0.5E_{\mathrm{tc}})}{\rho C_pRT^2} & 0 & 0 & \frac{AU}{C_pV\rho} \\
P_0k_{\mathrm{fm}} & \frac{[C_{\mathrm{m}}k_{\mathrm{fm}}+1e-6P_0(k_{\mathrm{tc}}+2k_{\mathrm{td}})]P_0}{2C_{\mathrm{I}}} & \frac{C_{\mathrm{m}}P_0k_{\mathrm{fm}}E_{\mathrm{fm}}}{RT^2}+\frac{1e-6P_0^2E_{\mathrm{tc}}(0.5k_{\mathrm{tc}}+k_{\mathrm{td}})}{RT^2}+\frac{P_0[1e-6(k_{\mathrm{tc}}+2k_{\mathrm{td}})P_0+k_{\mathrm{fm}}C_{\mathrm{m}}](E_{\mathrm{I}}-E_{\mathrm{tc}})}{2RT^2} & -\frac{F}{V} & 0 & 0 \\
M_{\mathrm{m}}P_0(k_{\mathrm{fm}}+k_{\mathrm{p}}) & \frac{C_{\mathrm{m}}M_{\mathrm{m}}(k_{\mathrm{fm}}+k_{\mathrm{p}})P_0}{2C_{\mathrm{I}}} & \frac{M_{\mathrm{m}}C_{\mathrm{m}}P_0[k_{\mathrm{p}}E_{\mathrm{p}}+k_{\mathrm{fm}}E_{\mathrm{fm}}+0.5(k_{\mathrm{p}}+k_{\mathrm{fm}})(E_{\mathrm{I}}-E_{\mathrm{tc}})]}{RT^2} & 0 & -\frac{F}{V} & 0 \\
0 & 0 & \frac{UA}{\rho_{\mathrm{w}}C_{p\mathrm{w}}V_0} & 0 & 0 & -\frac{F_{\mathrm{cw}}}{V_0}-\frac{AU}{C_{p\mathrm{w}}V_0\rho_{\mathrm{w}}}
\end{bmatrix}
$$

对于 MMA 聚合反应过程，总共有 6 个状态变量，分别为 C_m、C_I、T、D_0、D_1、T_j，1 个控制变量 F_{cw}，以及 2 个不确定参数 C_{min} 和 F。由于矩阵 $\boldsymbol{P}$ 是一个实对称矩阵，对于雅可比矩阵为 n 维的情况，李雅普诺夫方程引入的变量数为 $(n^2+n)/2$，MMA 问题的雅可比矩阵为 6 维，所以会引入 21 个变量，记为 p_1，p_2，…，p_{21}，矩阵 $\boldsymbol{P}$ 的形式见式(8-14)。对于内层优化的每个等式约束和不等式约束会引入 1 个拉格朗日乘子，等式约束有 27 个(其中 6 个为原微分方程，21 个为李雅普诺夫方程)，等式的拉格朗日乘子记为 μ_1，μ_2，…，μ_{27}；不等式约束有 20 个(其中 14 个为表 8-2 给出的各个工艺参数的范围，6 个为 $\boldsymbol{P}$ 的各阶顺序主子式大于零)，不等式的拉格朗日乘子记为 λ_1，λ_2，…，λ_{20}。除了提到的约束条件，还有 20 个互补条件。

$$\boldsymbol{P}=\begin{bmatrix} p_1 & p_2 & p_3 & p_4 & p_5 & p_6 \\ p_2 & p_7 & p_8 & p_9 & p_{10} & p_{11} \\ p_3 & p_8 & p_{12} & p_{13} & p_{14} & p_{15} \\ p_4 & p_9 & p_{13} & p_{16} & p_{17} & p_{18} \\ p_5 & p_{10} & p_{14} & p_{17} & p_{19} & p_{20} \\ p_6 & p_{11} & p_{15} & p_{18} & p_{20} & p_{21} \end{bmatrix} \tag{8-14}$$

这里给出各阶顺序主子式的前三项，如式(8-15)所示；以及李雅普诺夫方程的前两个，如式(8-16)所示。

$$\begin{cases} d_1=-\det(\boldsymbol{P}_1)=-p_1 \\ d_2=-\det(\boldsymbol{P}_2)=p_2^2-p_1p_7 \\ d_3=-\det(\boldsymbol{P}_3)=p_2^2p_{12}-2p_2p_3p_8+p_3^2p_7+p_1p_8^2-p_1p_7p_{12} \\ \vdots \end{cases} \tag{8-15}$$

$$\begin{cases} -2\left[\dfrac{F}{V}+P_0(k_{\mathrm{fm}}+k_{\mathrm{p}})\right]p_1-\dfrac{2P_0\Delta Hk_{\mathrm{p}}}{C_p\rho}p_3+2Pk_{0\mathrm{fm}}p_4 \\ \qquad +2M_{\mathrm{m}}P(k_{0\mathrm{fm}}+k_{\mathrm{p}})p_5+1=0 \\ -\left[\dfrac{F}{V}+P_0(k_{\mathrm{fm}}+k_{\mathrm{p}})\right]p_2-\dfrac{P_0\Delta Hk_{\mathrm{p}}}{C_p\rho}p_8+Pk_{0\mathrm{fm}}p_9 \\ \qquad +M_{\mathrm{m}}P(k_{0\mathrm{fm}}+k_{\mathrm{p}})p_{10}-\dfrac{C_m(k_{\mathrm{fm}}+k_{\mathrm{p}})P_0}{2C_{\mathrm{I}}}p-\left(k_{\mathrm{I}}+\dfrac{F}{V}\right)p_2 \\ \qquad -\dfrac{C_{\mathrm{m}}\Delta Hk_{\mathrm{p}}P_0}{2C_p\rho C_{\mathrm{I}}}p_3+\dfrac{[C_{\mathrm{m}}k_{\mathrm{fm}}+1e-6P_0(k_{\mathrm{tc}}+2k_{\mathrm{td}})]P_0}{2C_{\mathrm{I}}}p_4 \\ \qquad +\dfrac{C_{\mathrm{m}}M_{\mathrm{m}}(k_{\mathrm{fm}}+k_{\mathrm{p}})P_0}{2C_{\mathrm{I}}}p_5=0 \\ \vdots \end{cases} \tag{8-16}$$

可以看到，这是一个复杂的非线性规划问题，传统的方法难以得到全局最优解，这里的策略是结合 SQP 求解器使用 MATLAB 的 MultiStart 算法，这样更有可能得到全局最优解。随机给定 50 个初始点，最小的局部最优点选为全局最优点，最终的结果为 0.274。

8.4 柔性与稳定性联立计算算法的讨论

特征值优化法是一种相对通用的方法，这里对特征值做了处理，使得特征值约束可以加入到内层约束中，从而可以使用库恩-塔克条件统一写出来。对于内层优化为凸规划的情况，库恩-塔克条件是取得极值的充要条件，此时求解的结果是全局最优解；但如果内层优化非凸，库恩-塔克条件仅仅是一个必要条件，使用这种方法求解出来的结果只是柔性指数的上界，可以使用全局优化方法 αBB[14,15]得到问题的全局最优解。具体做法如图 8-7 所示，首先求解原始的非线性规划（NLP）问题，得到柔性指数的上界，然后将问题凸化，使用同样的方法得到柔性指数的下界，对 θ 和 z 进行分枝，直到上下界之间的差距小于给定的值，最终可以得到全局最优解[16]。

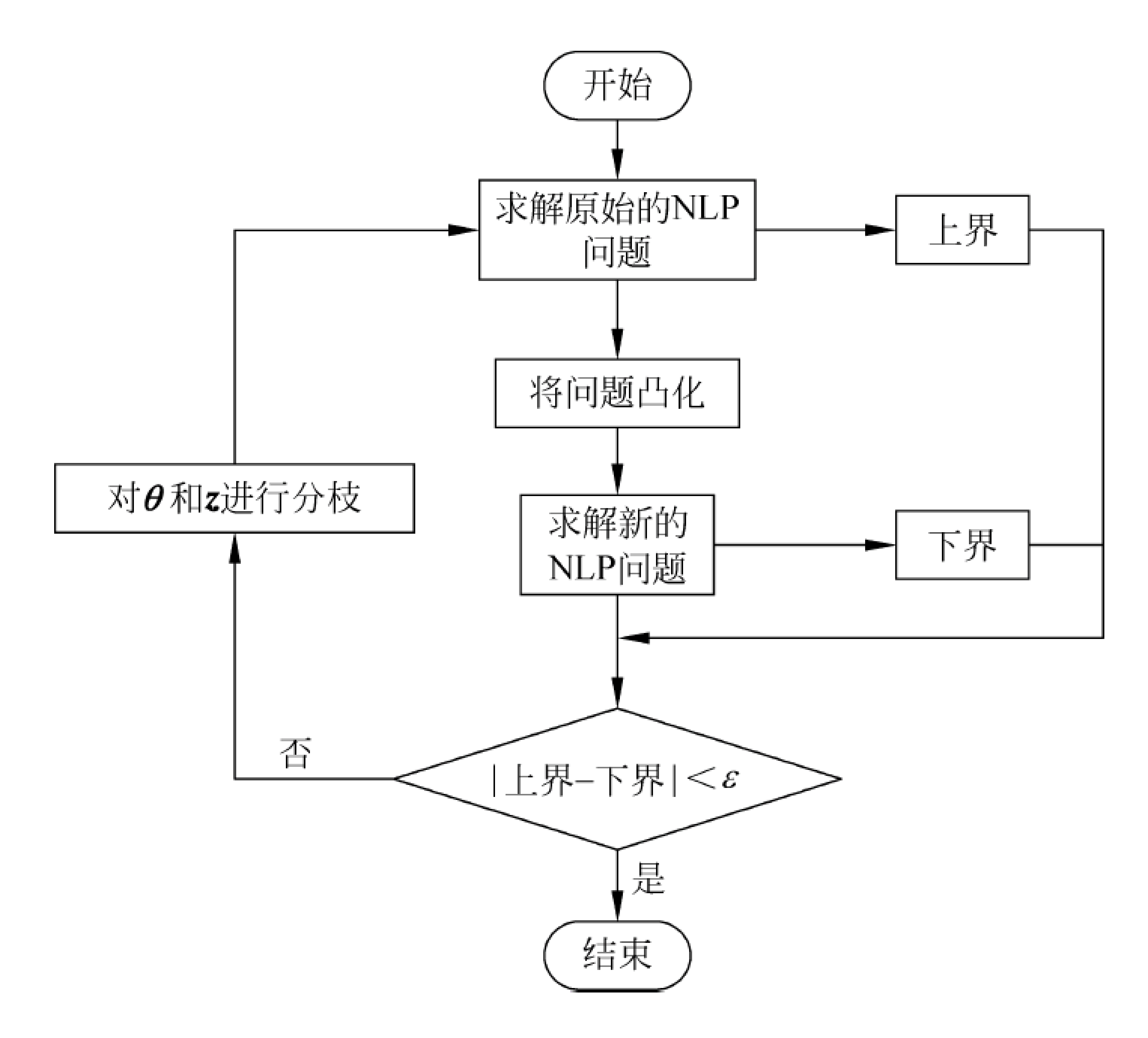


图 8-7　特征值优化法得到全局最优解流程图

特征值优化法中由于李雅普诺夫方程的加入，使得问题的复杂程度增加。对于 n 个等式约束需要引入$\frac{n^2+n}{2}$个变量，对于引入的每一个变量需要使用库恩-塔克条件表示出来，所以还会产生$\frac{n^2+n}{2}$个稳定性条件，同时对于每一个不等式约束都对应一个互补条件。尽管增加了问题的复杂度，但是特征值优化法还是一种比较有效的柔性与稳定性联立计算算法。

8.5 本章小结

本章针对前人在柔性问题研究中没有考虑稳定性的问题，说明了柔性与稳定性联立计算的必要性，并提出了柔性与稳定性联立计算的算法，说明了它的适用范围。综合来说，本章主要内容如下：

（1）说明了柔性与稳定性联立计算的必要性。针对 MMA 聚合反应过程，计算了不考虑稳定性和考虑稳定性两种情况下的可行域和柔性区域，比较可知，传统的柔性区域中会存在不稳定的部分，说明了在讨论柔性问题的时候考虑稳定性的必要性。

（2）提出了柔性与稳定性联立计算的算法。算法的基本思想源于前人关于柔性以及特征值优化的研究成果。将特征值全部小于零的问题转化为一个实对称矩阵的正定性问题，进而转化成矩阵的顺序主子式大于零的问题，在一定程度上解决了无法得到特征值表达式的问题。

（3）讨论了算法的适用条件。特征值优化法是一种规划方法，这种方法不要求最优解在超矩形顶点上，仅要求内层优化为凸，否则得到的是柔性指数的上界，但可以通过特征值优化法得到全局最优解。

参考文献

[1] Grossmann I E, Morari M. Operability, resiliency, and flexibility: process design objectives for a changing world[C]//Proc. 2hd Int. Conf. Foundations Computer Aided Process Design (Westerberg and Chien Eds),1983.

[2] Marlin T E. Teaching "operability" in undergraduate chemical engineering design education[J]. Computers & Chemical Engineering,2010,34(9): 1421-1431.

[3] Halemane K P,Grossmann I E. Optimal process design under uncertainty[J]. Aiche Journal,1983,29(3): 425-433.

[4] R. E. Swaney I E G. An index for operational flexibility in chemical process design. part I[J]. AIChE Journal，1985，31(4)：621-630.
[5] R. E. Swaney I E G. An index for operational flexibility in chemical process design. Part II[J]. AIChE Journal，1985，31(4)：631-641.
[6] I. E. Grossmann C A F. Active constraint strategy for flexibility analysis in chemical process[J]. Computers & Chemical Engineering，1987，11(6)：675-693.
[7] Ostrovsky G，Achenie L，Wang Y，Volin Y. A new algorithm for computing process flexibility[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2000，39(7)：2368-2377.
[8] Floudas C A，Gumus Z H，Ierapetritou M G. Global optimization in design under uncertainty：Feasibility test and flexibility index problems[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2001，40(20)：4267-4282.
[9] Silva-Beard A，Flores-Tlacuahuac A. Effect of process design/operation on the steady-state operability of a methyl methacrylate polymerization reactor[J]. Industrial & engineering chemistry research，1999，38(12)：4790-4804.
[10] Blanco A M，Bandoni J A. Eigenvalue optimization-based formulations for nonlinear dynamics and control problems[J]. Chemical Engineering and Processing：Process Intensification，2007，46(11)：1192-1199.
[11] Blanco A b M，Bandoni J A. Interaction between process design and process operability of chemical processes：an eigenvalue optimization approach[J]. Computers & chemical engineering，2003，27(8)：1291-1301.
[12] Vidyasagar M. Nonlinear Systems Analysis[M]. Siam，2002.
[13] Ringertz U T. Eigenvalues in optimum structural design [M]//Large-scale optimization with applications. Springer 1997：135-149.
[14] Adjiman C S，Dallwig S，Floudas C A，Neumaier A. A global optimization method，[alpha] BB，for general twice-differentiable constrained NLPs—Ⅰ. Theoretical advances[J]. Computers & Chemical Engineering，1998，22(9)：1137-1158.
[15] Adjiman C，Androulakis I，Floudas C. A global optimization method，[alpha]BB，for general twice-differentiable constrained NLPs—Ⅱ. Implementation and computational results[J]. Computers & Chemical Engineering，1998，22(9)：1159-1179.
[16] 蒋浩. 联立考虑过程操作柔性与稳定性的新方法[D]. 北京：清华大学，2013.